



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TRABAJO FIN DE ESTUDIOS

Título

Síntesis y estudio computacional de complejos de Ru(II) con ligandos de tipo imina.

Autor/es

ARANCHA LACÁMARA PÉREZ

Director/es

RODRIGO MARTÍNEZ RUIZ y JESÚS RUBÉN BERENGUER MARÍN ,

Facultad

Facultad de Ciencia y Tecnología

Titulación

Grado en Química

Departamento

QUÍMICA

Curso académico

2017-18



Síntesis y estudio computacional de complejos de Ru(II) con ligandos de tipo imina., de ARANCHA LACÁMARA PÉREZ

(publicada por la Universidad de La Rioja) se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.

Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

© El autor, 2018

© Universidad de La Rioja, 2018

publicaciones.unirioja.es

E-mail: publicaciones@unirioja.es



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

Facultad de Ciencia y Tecnología

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

“Síntesis y estudio computacional de complejos de Ru(II)
con ligandos de tipo imina”

Realizado por:

Arancha Lacámara Pérez

Tutelado por:

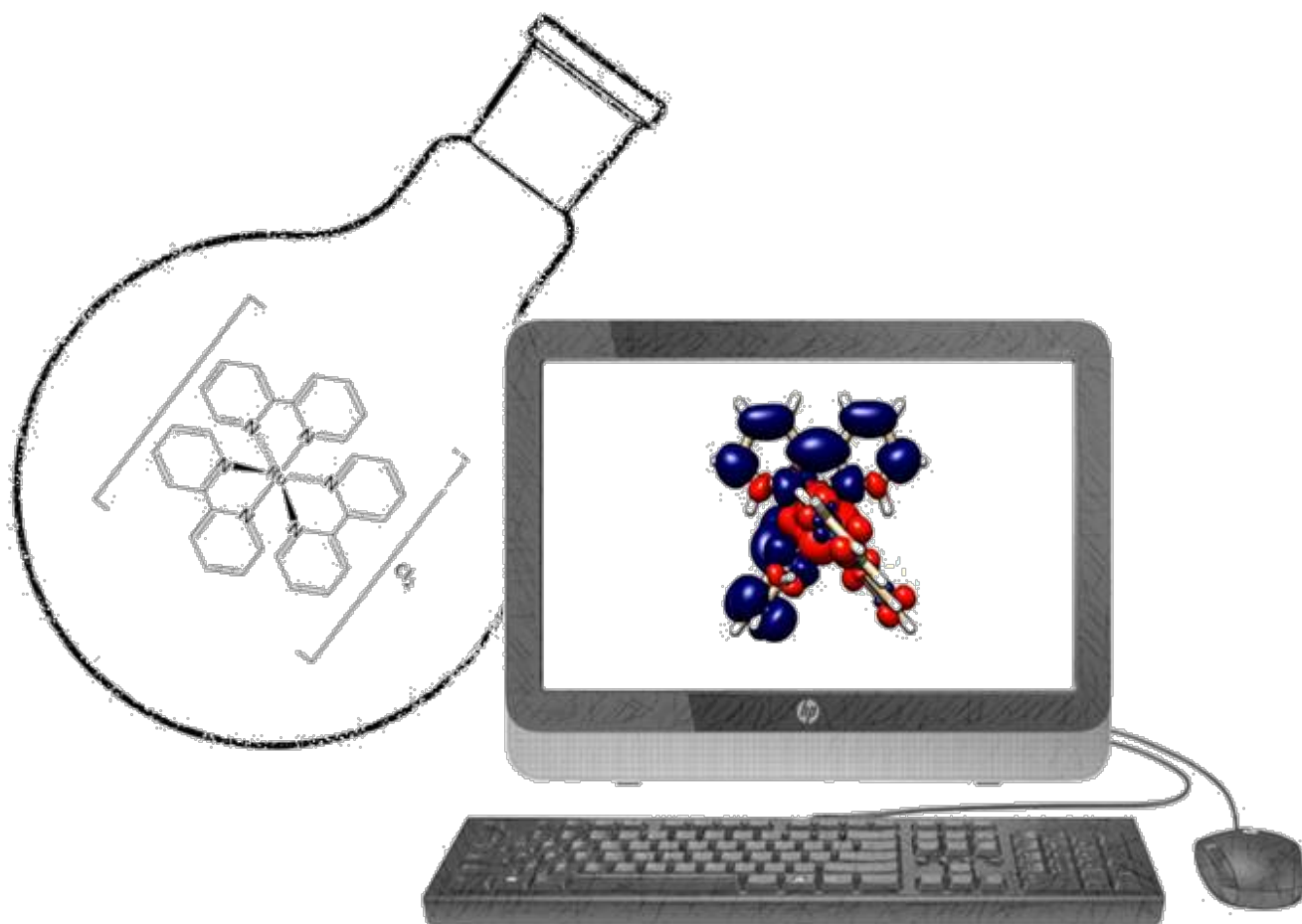
Dr. Rodrigo Martínez Ruiz

Dr. Jesús Rubén Berenguer Marín

Logroño, septiembre, 2018

Síntesis y estudio computacional de complejos de Ru(II) con ligandos de tipo imina.

Synthesis and computational study of Ru(II) complexes with imine ligands.



Arancha Lacámara Pérez

Tutores: Dr. Rodrigo Martínez Ruiz,
Dr. Jesús Rubén Berenguer Marín

Grado en Química

Facultad de ciencia y tecnología

Septiembre 2018

RESUMEN

El presente Trabajo de Fin de Grado está dedicado a la síntesis, caracterización y estudio computacional de compuestos de rutenio(II) con ligandos diimina, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (**1**), $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**3**) y $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (**5**).

La caracterización de estos compuestos se realizó mediante espectroscopías de RMN, absorción y emisión. El análisis computacional se llevó a cabo utilizando el método DFT y TD-DFT. A continuación, se procedió a hacer una comparativa de los análisis experimentales y teóricos, para intentar explicar el tipo de transición mayoritaria en cada uno de los compuestos sintetizados.

ABSTRACT

This work is dedicated to the synthesis, characterization and computational study of ruthenium(II) compounds with diimine ligands, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (**1**), $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**3**) y $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (**5**).

The characterization of these compounds was carried out by NMR, absorption and emission spectroscopies. The computational analysis was complete using the DFT and TD-DFT method. Then, we proceeded to make a comparison of the experimental and theoretical analyzes, to try to explain the type of majority transition in each of the synthesized compounds.

INDICE

RESUMEN	3
ABSTRACT.....	3
INDICE	4
ABREVIATURAS	5
1-INTRODUCCIÓN	6
2- OBJETIVOS	13
3- DISCUSIÓN DE RESULTADOS	14
3.1 Síntesis y caracterización de compuestos mediante RMN.....	14
3.2 Estudio de las propiedades ópticas de los complejos.	19
4- CONCLUSIONES	42
5- PARTE EXPERIMENTAL.....	44
5.1.- Técnicas instrumentales, espectroscópicas y computacionales empleadas en la caracterización:.....	44
5.2.- Síntesis de compuestos	46
6- BIBLIOGRAFIA:	50

ABREVIATURAS

Bpy	2,2' - bipyridina	τ	Tiempos de vida
H ₂ dc bpy	4,4' dicarboxil- 2,2' bipyridina	ϕ	Rendimiento cuántico.
		h	Hombro
RMN	Resonancia Magnética Nuclear	<u>En cálculos teóricos.</u>	
UV-Vis	Ultravioleta-Visible	HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
<u>En RMN</u>		LUMO	Orbital molecular no ocupado de más baja energía (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
m	Multiplete		
d	Doblete		
dt	Doblete de triplete		
ddd	Doblete de doblete de doblete		
s	Singlete		
dd	Doblete de doblete		
J	Constante de acoplamiento	DFT	Teoría del Funcional de la densidad (<i>Density Functional Theory</i>)
ppm	Partes por millón		
<u>En UV-Vis y en luminiscencia</u>		TD-DFT	Teoría del Funcional de la Densidad dependiente del tiempo (<i>Time Dependent Density Functional Theory</i>)
ϵ	Absortividad molar		
λ_{abs}	Longitud de onda de absorción		
DRUV	Espectroscopia ultravioleta mediante reflectancia difusa.	MLCT	Transferencia de carga de metal al ligando.

1- INTRODUCCIÓN

La base de este trabajo es el artículo aquí referido.¹ El compuesto $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ estudiado en el artículo se utilizó para derivar otros dos compuestos, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})_2]^{2+}$ y $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{bpy})]^{2+}$. Además, se siguió el procedimiento computacional utilizado en el análisis del artículo.¹

Una parte importante en la enseñanza de la química es poder proporcionar a los estudiantes conceptos fundamentales aprendidos en el aula, al mismo tiempo que se proporciona el uso de herramientas y metodologías experimentales propias de la investigación. Un buen ejemplo de ello es el uso de técnicas espectroscópicas como el UV-Vis o el RMN, entre otras. Otra herramienta que actualmente está jugando un papel importante es la química computacional. La combinación de ambas proporciona a los estudiantes la oportunidad de comparar directamente los resultados experimentales y los teóricos.²

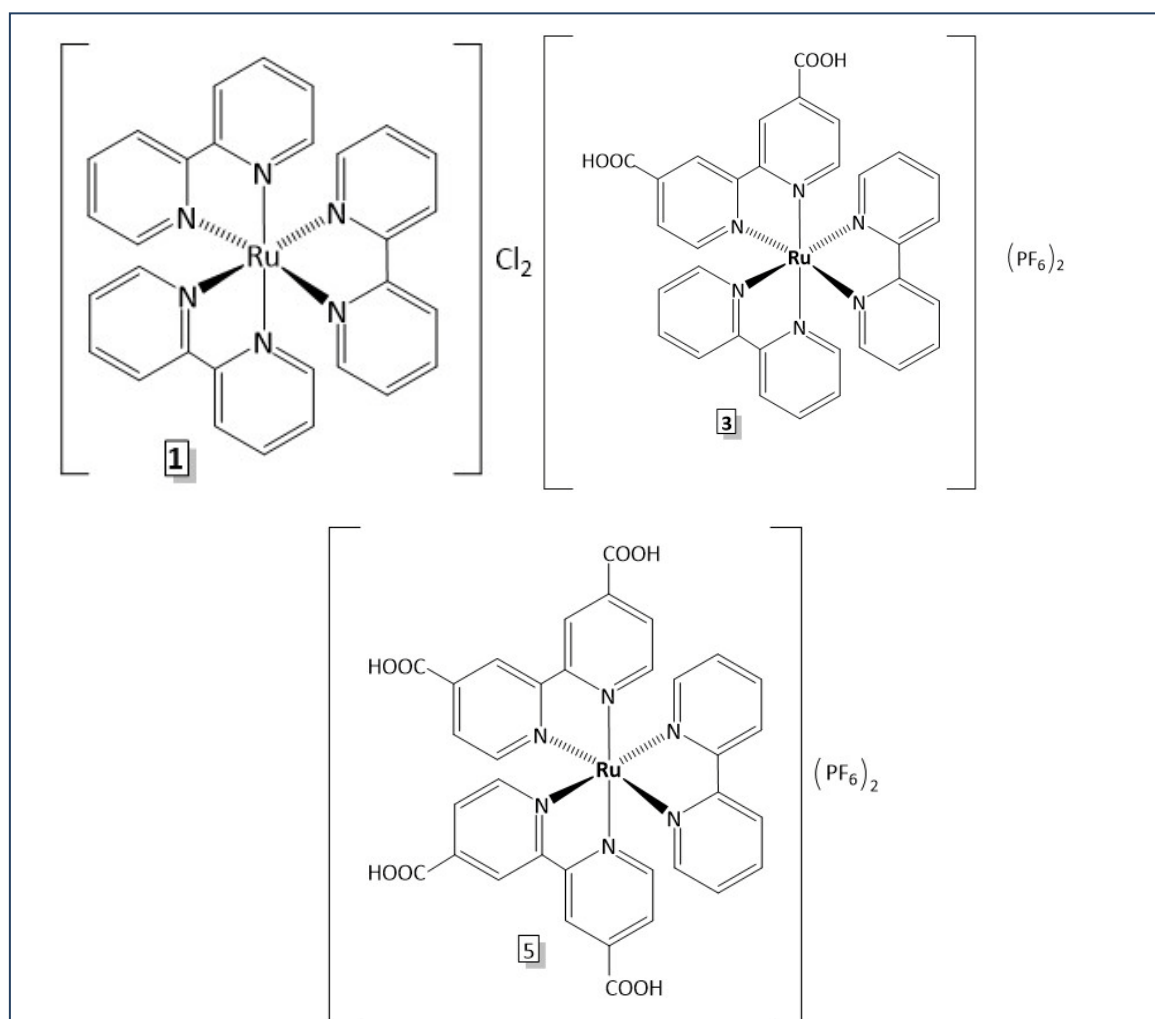


Figura 1.1: Esquema de los complejos de Ru(II) estudiados.

Continuando con esta idea, en este Trabajo de Fin de Grado, se ha propuesto la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades fotofísicas de una serie de complejos de Ru(II) que contiene ligandos diimina con distinta funcionalización. Estos compuestos son los mostrados en la figura 1.1¹

La inercia química del centro metálico elegido frente a la sustitución o pérdida de ligandos permite el estudio de la química, estructura y propiedades físicas, tanto del estado fundamental como del excitado, sin la presencia de complicaciones debidas al intercambio de ligandos entre moléculas que posean ligandos diferentes.³

Los complejos poliimina de Ru(II) poseen varias propiedades químicas y espectroscópicas particularmente interesantes. Por ejemplo, las transiciones debidas a transferencia de carga metal-ligando son las más intensas. Estas transiciones producen un estado excitado triplete de vida media larga que puede afectar a su química redox.³ Además, su naturaleza emisiva permite estudios cuantitativos sobre la dinámica de la formación y decaimiento del estado excitado. Combinando diferentes tipos de ligandos imina, se varía la energía y las propiedades redox del estado excitado.⁴

La separación entre los orbitales π^* más bajos de los ligandos polipiridina y los t_{2g} del Ru(II) define la energía de la transición metal ligando (MLCT) en estos compuestos. Para reducir esta energía, se puede disminuir la del orbital π^* del ligando o elevar la del orbital del metal; siendo la primera opción la más empleada. Esto se puede conseguir usando derivados bpy con grupos atractores de electrones o complejos de poliiminas. La otra posibilidad, tiene como objetivo aumentar la energía del orbital t_{2g} mediante la modificación del ligando que no participa en la transición. Al aumentar las propiedades electrón-dadoras de este ligando se produce un aumento de la energía del orbital t_{2g} de Ru(II).⁴

La investigación de estos complejos abarca áreas como la fotoquímica, la fotónica, la fotocatalisis o la electroquímica. Su estabilidad química, capacidad de transferir electrones con facilidad y su intensa luminiscencia proporcionan un gran potencial en las áreas citadas y en otras aplicaciones biomédicas, como agentes terapéuticos y/o marcadores biológicos o de reconocimiento molecular.⁵

El análisis de las transiciones y del estado excitado es la base de los estudios de los complejos de Ru(II). Tras su análisis cuantitativo, se proponen procesos que expliquen los resultados para corroborarlos, aplicando la química computacional como herramienta clave.

Históricamente, la química computacional es un proceso de la química teórica, con el objetivo de investigar el comportamiento de la materia a nivel molecular mediante simulaciones realizadas por un ordenador. Nos permite investigar diversas propiedades y comportamientos como son:

- La geometría molecular, tanto ángulos como distancias de enlaces.
- La energía de las moléculas y los estados de transición.
- Su reactividad química.
- Las propiedades físicas de las especies en fase líquida y en gas.
- Predice espectros de IR, UV y RMN y nos posibilita la capacidad de poder interpretar y asignar los datos experimentales.⁶

En este trabajo, también se realiza un análisis de los espectros ultravioletas y los de emisión mediante cálculos teóricos. Estos cálculos se realizan mediante un método basado en la *Density Functional Theory* (DFT).

MÉTODOS DFT

Los métodos DFT se basan en los teoremas de Hohenberg-Kohn que resumidamente establecen que la energía de la molécula es un funcional de su densidad electrónica. El método de Hartree-Fock se preocupa por buscar la función de onda, mientras que los métodos DFT se centran en el cálculo de la densidad electrónica.⁷

En una molécula, la densidad electrónica se obtiene con la suma de los diferentes orbitales moleculares por su compleja conjugada. Para una molécula de capa cerrada los orbitales moleculares espaciales son iguales para los dos electrones que pueden alojar.

Los orbitales moleculares, a su vez, pueden ser representados en función de los orbitales atómicos, así la densidad electrónica tiene la siguiente forma:

$$\rho_{\text{total}}(r) = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \phi_i^* \phi_i = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \left(\sum_{\lambda=1}^K c_{\lambda i}^* \chi_{\lambda}^* \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \chi_{\mu} \right) \quad (1)$$

Los orbitales atómicos, χ_{μ} vienen determinados por el conjunto de bases utilizadas, mientras que los coeficientes $c_{\mu i}$ son los que se tiene que optimizar durante el proceso de cálculo.

La densidad electrónica es importante porque en una molécula no se pueden observar ni los orbitales atómicos ni los orbitales moleculares, solo se puede detectar la densidad electrónica y, para ello, hay diferentes tipos de metodologías para poder verlas.⁷

Existe una correspondencia entre la densidad electrónica del sistema y la energía; es decir, la energía que se calcula está íntimamente relacionada con cómo es la densidad electrónica.

Kohn y Sham propusieron descomponer el funcional de la energía como:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2)$$

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}^c[\rho] + V_{ee}^{nc}[\rho] \quad (3)$$

donde:

$T[\rho]$: Energía cinética de los electrones. A determinar

$V_{ne}[\rho]$: Atracción coulombiana núcleo-electrón.

$V_{ee}^c[\rho]$: Repulsión coulombiana promedio electrón-electrón.

$V_{ee}^{nc}[\rho]$: Interacciones electrón-electrón no incluidas en el término clásico. A determinar.

Los términos que se pueden calcular directamente se muestran a continuación:

$$V_{ee}^c[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (4)$$

$$V_{ne}[\rho] = - \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha}\rho(r)}{|r - R_{\alpha}|} \quad (5)$$

A la hora de derivar el término de energía cinética se usa la función de onda obtenida a través de un determinante de Slater con los orbitales de Kohn-Sham

$$T[\rho] = \int \Psi^* \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) \Psi dr \quad (6)$$

siendo:

Ψ = la función de onda del sistema

Ψ^* = Función de onda compleja conjugada

∇_i = Operador nábla, que aplicado a la función de onda supone la derivada de esta en función de las coordenadas electrónicas, de manera que $\nabla_i^2 = \nabla_i \cdot \nabla_i$ es el operador Laplaciano.

Dado que los orbitales de Kohn-Sham son aproximados no se recupera toda la energía cinética.

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^* \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) \phi_i dr \quad (7)$$

$$T[\rho] = T_s[\rho] + \Delta T[\rho] \quad (8)$$

$T[\rho]$: Energía cinética exacta.

$T_s[\rho]$: Energía cinética del sistema de referencia.

$\Delta T[\rho]$: Corrección a la energía cinética.

Sustituyendo en la expresión del funcional

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}^c[\rho] + V_{ee}^{nc}[\rho] \quad (9)$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}^c[\rho] + \Delta T[\rho] + V_{ee}^{nc}[\rho] \quad (10)$$

Expresión conocida orbitales KS	?

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}^c[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (11)$$

Donde $E_{xc}[\rho]$ es el funcional de correlación e intercambio. En el cálculo de esta energía de correlación e intercambio hay un gran abanico de métodos DFT.

Una ampliación del método DFT, es la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT). Que se utiliza en el tratamiento de sistemas excitados o en fenómenos dependientes del tiempo.⁸

Se sabe que la ecuación de Schödinger dependiente del tiempo es la siguiente:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H}(r, t) \Psi(r, t) \quad (12)$$

donde el Hamiltoniano toma la siguiente forma:

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + V_{ee}^c(r) + \hat{V}_{ext}(r, t) \quad (13)$$

siendo:

\hat{T} = operador de energía cinética.

V_{ee}^c = repulsión coulombiana promedio electrón-electrón

$\hat{V}_{ext}(t)$ = potencial externo de los electrones que definen el sistema.

En este caso, el potencial externo está formado por la interacción de los electrones bajo la influencia del tiempo.⁸

Este tipo de metodología se ha utilizado para el estudio de los espectros de absorción UV-Vis donde el tratamiento de los estados excitados es fundamental.

El método que se ha empleado en este trabajo es el método PBE1PBE^{9,10}, es un funcional híbrido típico GGA. En este método, también conocido como PBE0, se considera un 25% de intercambio y un 75% de correlación. El de intercambio se explica mediante Hartree-Fock, mientras que el de correlación se estudia por el método DFT.

Previamente se ha dicho que los orbitales moleculares son una combinación de orbitales atómicos. Estos orbitales atómicos se forman mediante combinación de funciones gaussianas, en lo que se conoce como conjunto de funciones de base.⁷

$$\chi_{nlm}^{GTO} = N_{\alpha} r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_l^{m_l} \quad (14)$$

Definiendo como:

α : un parámetro que se puede determinar variacionalmente.

N_{α} : constante de normalización.

n, l, m_l : números cuánticos.

Y: Función de los orbitales

En ese trabajo se ha empleado el conjunto de bases denominado 6-31G, se trata de una base extendida de valencia. Donde los orbitales internos se describen por una función y los orbitales de valencia se presentan mediante más de una función. En este caso, una base 6-31G es una base doble- ζ de valencia, en la que el orbital interno está representado por una función de seis gaussianas y los orbitales de valencia por dos funciones, una de tres gaussianas y otra de una gaussiana.⁷

Un factor a tener en cuenta cuando se estudian compuestos con metales de transición es que estos conjuntos de bases no ofrecen resultados correctos. Los electrones en orbitales d internos de los metales de transición están muy cerca del núcleo (se produce una contracción espacial de los orbitales internos), esto provoca que las velocidades con las que se mueven estos electrones están cercanas a la velocidad de la luz y surgen los efectos relativistas y las ecuaciones a emplear no son las descritas aquí. Para no considerar los efectos relativistas de manera explícita se utilizan potenciales electrostáticos que describen el núcleo del metal y los electrones internos en vez de tener en cuenta las gaussianas. Es lo que se denomina potenciales de núcleo efectivo.

Así, en este trabajo, para la descripción de los orbitales del metal Ru(II) se utiliza el potencial de núcleo efectivo SDD,¹¹ mientras que se ha usado la base habitual 6-31G para los átomos C, H, O y N.

2- OBJETIVOS

En este trabajo se proponen los siguientes objetivos:

- Llevar a cabo la síntesis de tres complejos de Ru(II) con ligandos de tipo imina diferentes a partir de la preparación de los compuestos intermedios.
- Realizar su caracterización estructural mediante técnicas espectroscópicas estudiadas durante la carrera y hacer el análisis computacional de los tres complejos, para llevar a cabo el estudio comparativo de sus propiedades ópticas.
- Observar como varían los orbitales moleculares de los compuestos en función de la capacidad dadora que tengan los distintos ligandos.
- El objetivo último de este trabajo consiste en estudiar la viabilidad de los tres objetivos anteriores para poder desarrollar, a posteriori, una práctica que se pudiera incluir en una asignatura de laboratorio avanzado de último curso de Grado en Química, similar a “Laboratorio Integrado de Química”. Esta práctica permitiría al alumno desarrollar muchas de las competencias, tanto generales, como específicas, que se piden a una asignatura de este tipo.

3- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

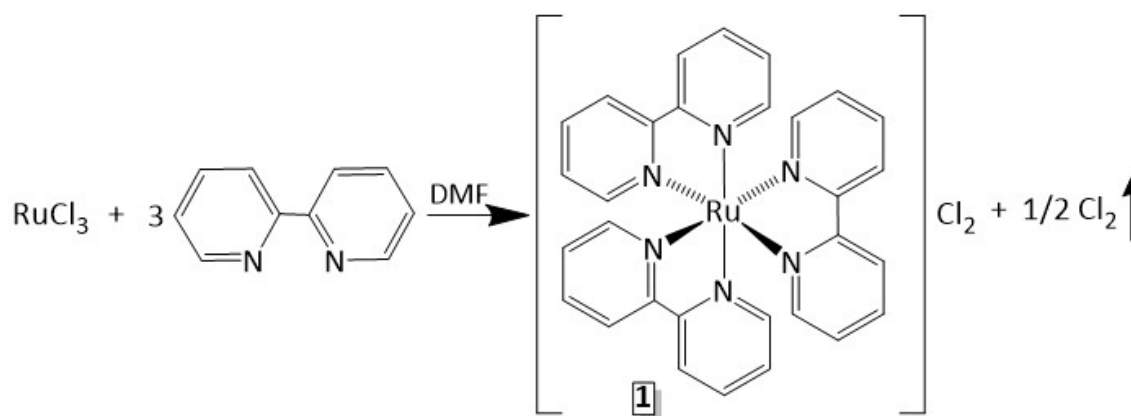
3.1 Síntesis y caracterización de compuestos mediante RMN.

Tanto los compuestos neutros intermedios que contienen grupos cloro {*cis*-RuCl₂(bpy)₂(**2**),⁵ *cis*-Ru(Cl)₂(H₂dc bpy)₂(**4**)¹²} como los complejos tris-diimina dicatiónicos que se han estudiado en este trabajo {[Ru(bpy)₃]Cl₂(**1**),¹³ [Ru(H₂dc bpy)(bpy)₂](PF₆)₂(**3**)¹⁴ y [Ru(H₂dc bpy)₂(bpy)](PF₆)₂(**5**)¹⁵} fueron sintetizados de acuerdo a los procedimientos descritos en la bibliografía. En este apartado se lleva a cabo su caracterización mediante la técnica de espectroscopía RMN.

La parte experimental recoge una descripción pormenorizada de dichos métodos sintéticos. Los complejos tris-diimina (**1**, **3**, **5**) ya han sido preparados y caracterizados con anterioridad. Sin embargo, se ha llevado a cabo su caracterización por espectroscopia de RMN de ¹H para asegurar la pureza de las muestras obtenidas que, posteriormente, se usaron en los estudios de espectroscopia Vis/UV y de emisión que se comentan más adelante. Los precursores (**2** y **4**) no son lo suficientemente solubles para realizar sus espectros de RMN de ¹H.

3.1.1- Derivado [Ru(bpy)₃]Cl₂(**1**)

La reacción estequiométrica, entre el reactivo RuCl₃ y el ligando bpy en DMF da lugar a una disolución de color verde intenso, de la cual precipita un sólido de color verde rojizo por eliminación del disolvente.



Esquema 3.1.1.1- Reacción para la síntesis del complejo Ru(bpy)₃Cl₂ (**1**)

A continuación, se muestran los espectros de RMN de ¹H. Este espectro es coherente con la estructura del compuesto.

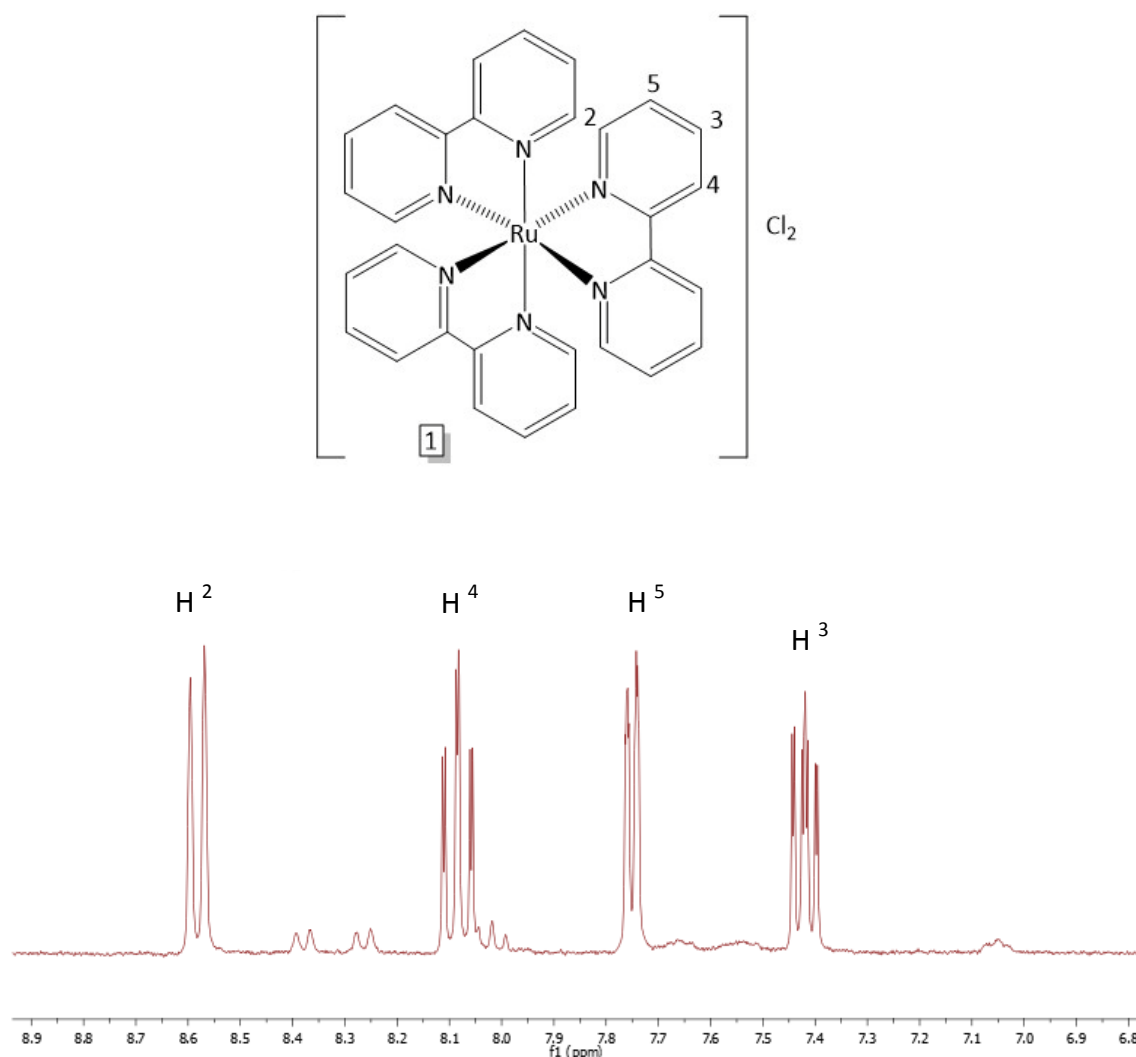
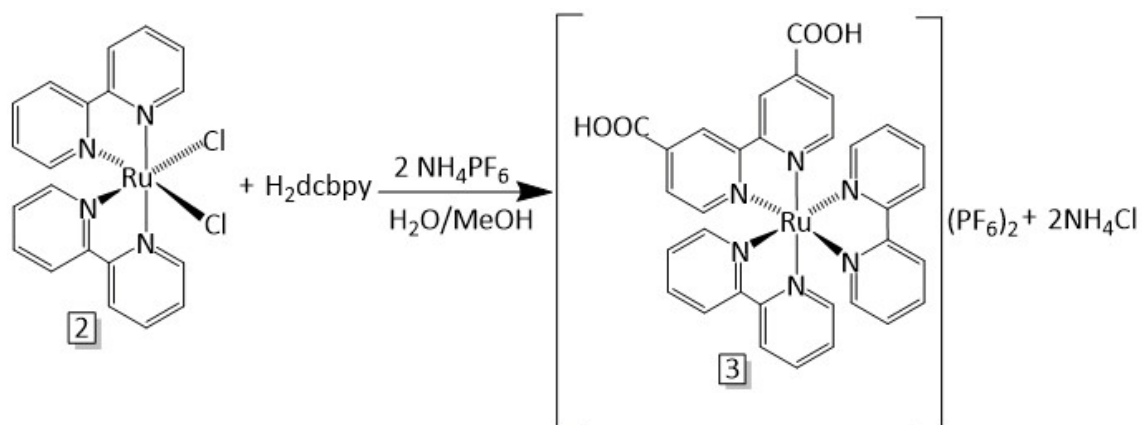


Figura 3.1.1.1.- Espectro de RMN de ^1H (zona aromática) del complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (**1**) en CD_3CN

El espectro de ^1H muestra las señales correspondientes a la presencia de tres ligandos bpy químicamente equivalentes (Figura 3.1.1.1). Los protones de los anillos aromáticos aparecen a desplazamientos comprendidos entre 7 y 9 ppm. (Ver parte experimental)¹³

3.1.2- Derivado $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**3**)

La reacción, bajo atmósfera inerte, entre el derivado de rutenio *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$ (**2**) y la cantidad estequiométrica del ligando H_2dcbpy en una mezcla agua y metanol, en presencia de exceso de bicarbonato de sodio, da lugar a una disolución rojiza, de la que se obtiene un sólido de color rojo anaranjado mediante eliminación del metanol.



Esquema 3.1.2.1- Reacción para la síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**3**).

A continuación, se muestra el espectro de RMN de ^1H .

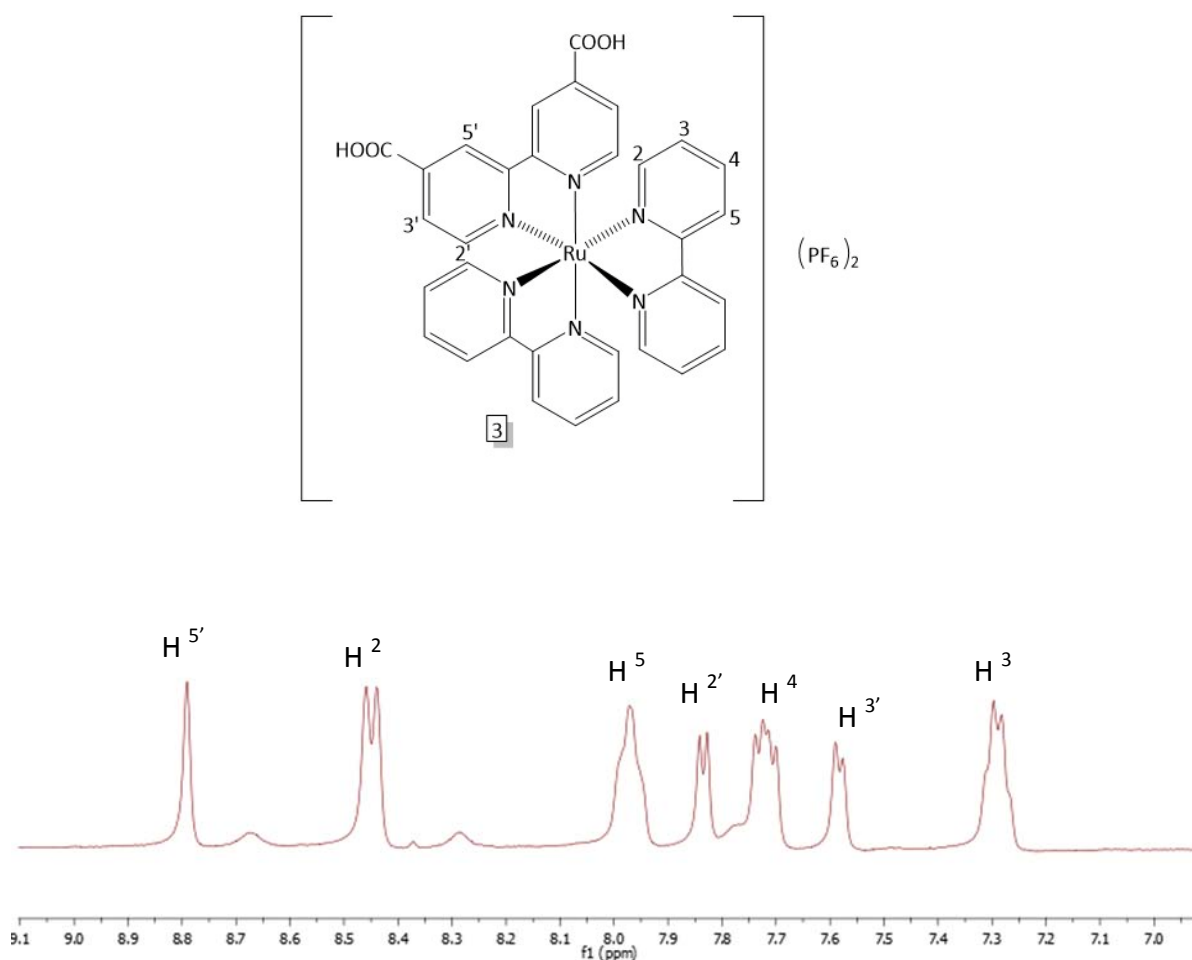
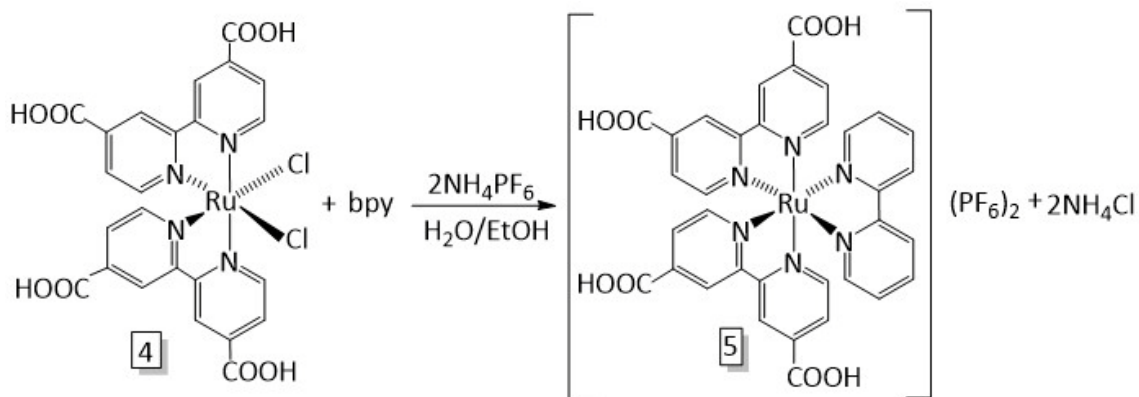


Figura 3.1.2.1.- Espectro de RMN de ^1H (zona aromática) del complejo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**3**) en D_2O .

El espectro de ^1H RMN (ver fig. 3.1.2.1 y parte experimental) muestra, como era de esperar señales resueltas correspondientes a dos ligandos bpy equivalentes y un ligando H_2dcbpy . Todas las señales aparecen en la zona correspondiente a los protones aromáticos ($\delta \approx 7\text{--}9$ ppm).

3.1.3.- Derivado $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2\text{bpy}](\text{PF}_6)_2$ (**5**)

La reacción estequiométrica, bajo atmósfera de Argón, entre el derivado de rutenio *cis*- $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{dcbpy})_2]$ (**4**) y el ligando bpy en una mezcla de agua y etanol da lugar a una disolución de color verde intenso. La adición de NH_4PF_6 y posterior eliminación del etanol produce la precipitación de un sólido de color verde rojizo. Dicho sólido se trata con una disolución de ácido clorhídrico 4M a reflujo para asegurarse la obtención del compuesto dicatiónico (**5**) como un sólido de color verde oscuro.



Esquema 3.1.3.1- Reacción para la síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2\text{bpy}](\text{PF}_6)_2$ (**5**)

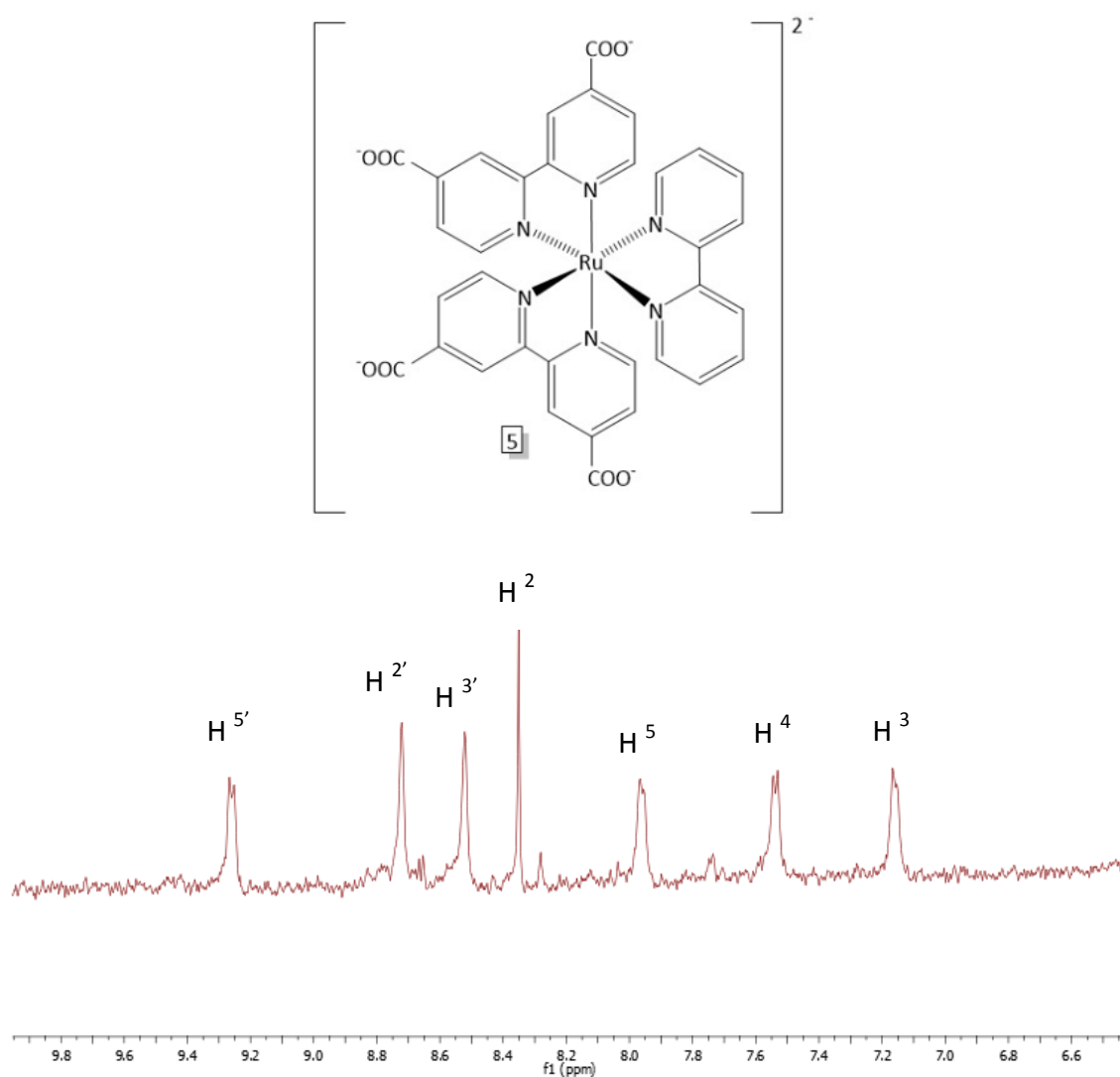


Figura 3.1.3.1.- Espectro de RMN de ^1H (zona aromática) del complejo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (**5**) en D_2O con NaOD

El espectro de ^1H RMN muestra siete señales correspondientes a dos grupos H_2dcbpy equivalentes y un grupo bpy . Las señales correspondientes al grupo bpy aparecen a desplazamientos similares a los observados en el compuesto **3**, mientras que los grupos H_2dcbpy han sido asignados de manera tentativa. Estos protones se encuentran desplazados a campos más bajos que los observados para el complejo **3**, probablemente debido al efecto de desprotonación del carboxilato.

3.2 Estudio de las propiedades ópticas de los complejos.

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio de las propiedades fotofísicas de los compuestos **1**, **3** y **5**.

En primer lugar, se han registrado los espectros de absorción UV-Vis de los complejos **1**, **3** y **5** en una disolución de agua con concentraciones $8 \cdot 10^{-5}$ M para el complejo **1**, y $5 \cdot 10^{-5}$ M para los complejos **3** y **5**. Además, se han llevado a cabo los cálculos TD-DFT en el nivel descrito en la introducción para confirmar qué tipo de transiciones son las que se detectan en los espectros.

3.2.1- Derivado $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (**1**)

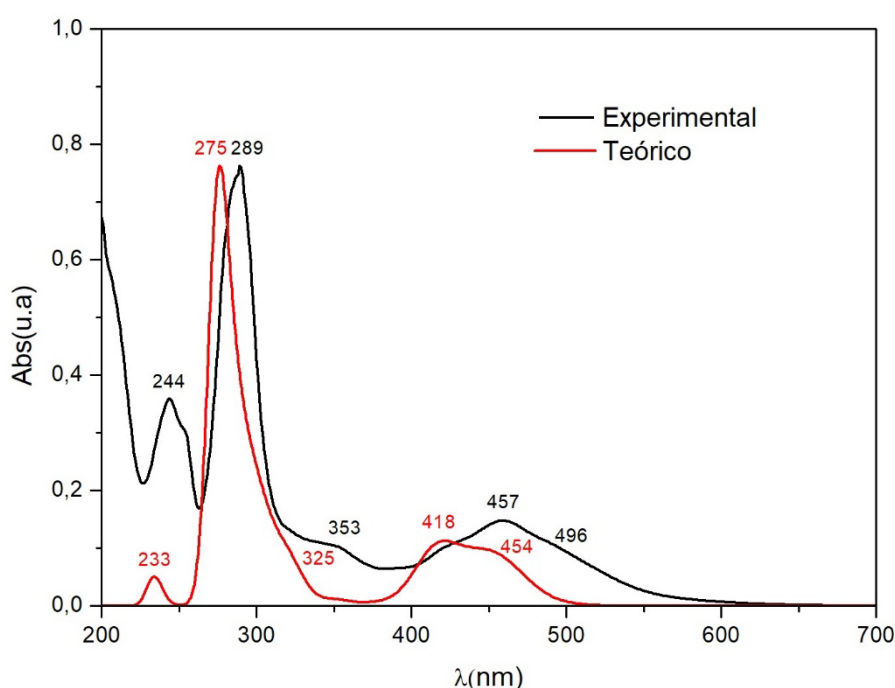


Figura 3.2.1.1: Espectros de absorción UV-Vis experimentales y teóricos del compuesto del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (**1**) en disolución de H_2O .

En el espectro UV-Vis experimental del compuesto (**1**) se muestran las siguientes bandas: la más intensa aparece a 289 nm ($\epsilon = 9500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), mientras que las bandas menos intensas aparecen a 244 nm ($\epsilon = 4500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y a 457 nm ($\epsilon = 1750 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). También se pueden observar dos hombros a 353 nm ($\epsilon = 1200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y a 496 nm ($\epsilon = 1225 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Como se verá más adelante, la banda presente a 200 nm corresponde al disolvente. En el caso del espectro teórico, la señal más intensa aparece a 275 nm y las de menor intensidad a 233 nm y 418 nm, mientras que los hombros serían a 325 nm y 454 nm.

Según la bibliografía,¹⁶ las bandas a 244 nm y 289 nm corresponden a transiciones centradas en el ligando [π^* (bpy) \leftarrow π (bpy)]. Las señales a 353, 457 y 496 nm se asignan a transiciones MLCT.

Como se puede observar, hay poca diferencia entre las señales experimentales y teóricas, reproduciéndose todos los picos y hombros con un desplazamiento a menores longitudes de onda. Por lo tanto, se puede decir que se ha podido reproducir de manera correcta. También, las intensidades de las señales teóricas son menores que las experimentales.

A continuación, a partir de los resultados TD-DFT, se asignan qué tipo de transiciones electrónicas corresponden a las bandas experimentales. Para ello, se calcularon las densidades electrónicas de los orbitales de partida y de llegada en las transiciones más intensas (las representaciones del espectro teórico son una convolución de varias transiciones lineales), estas están representadas en la Figura 3.2.1.2.

Por otra parte, en la Tabla 3.2.1.1, se muestra qué transiciones entre orbitales moleculares corresponden a las transiciones de densidad electrónica representadas.

En el Anexo 1, se muestran los orbitales moleculares involucrados en las transiciones representadas. De manera que se pueden visualizar dónde están localizados los orbitales moleculares implicados. Por ejemplo, en la transición a 454,6 nm (transición 205, Figura 3.2.1.2.a) la mayor contribución es desde el orbital HOMO-2 al LUMO (H-2 \rightarrow LUMO, Tabla 3.2.1.1). En el Anexo 1, se puede observar que el orbital H-2 está centrado en el Ru(II) y el orbital LUMO en el ligando bpy,

Así pues, como puede verse en la Figura 3.2.1.2, transición **a**, la densidad electrónica inicial se encuentra en el rutenio, mientras que la de los orbitales de llegada se encuentra en uno de los ligandos bpy. Por lo tanto, la transición con mayor contribución es la [π^* (bpy) \leftarrow $d\pi$ (Ru)]. Esto concuerda con la contribución mayoritaria presente en la Tabla 3.2.1.1, correspondiente con la transición H-2 \rightarrow LUMO, y la localización de los orbitales moleculares del Anexo 1.

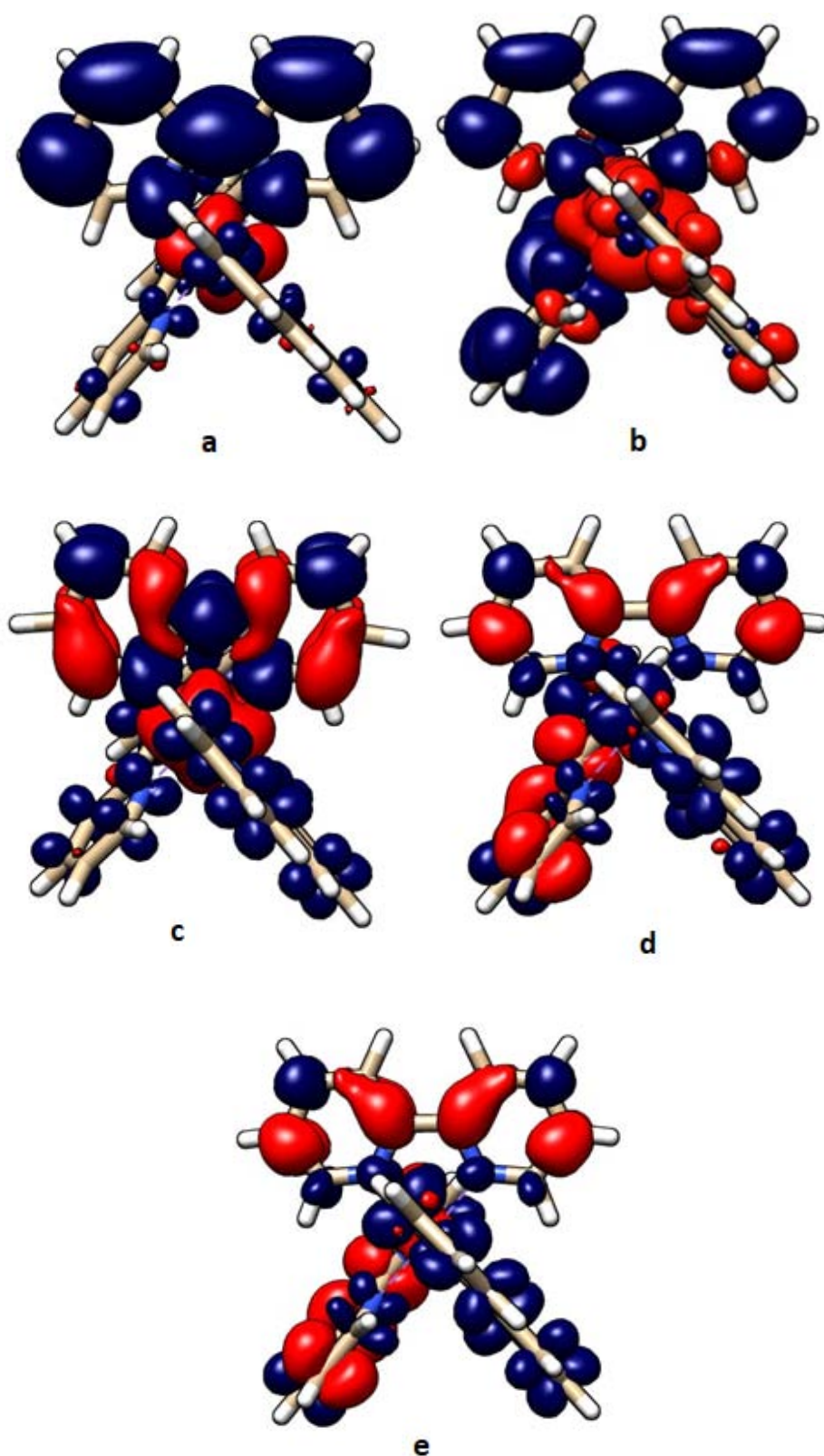


Figura 3.2.1.2: Mapa de diferencias de densidades electrónicas de la transición 205(**a**, $\lambda= 454,6$ nm), transición 458 (**b**, $\lambda= 414,4$ nm), transición 168 (**c**, $\lambda= 307,4$ nm), transición 32 (**d**, $\lambda= 276,4$ nm), transición 46 (**e**, $\lambda= 232,6$ nm). La densidad electrónica de los orbitales de partida está representada en rojo mientras que en azul está la densidad electrónica de los orbitales de llegada.

Tabla 3.2.1.1: Selección de las transiciones del compuesto (**1**)

Transición	λ (nm)	Energía (eV)	Fuerza del oscilador	Mayor contribución	Transiciones asignadas
a	454.6	2.7	0.242	H-2 \rightarrow LUMO (85%) H-2 \rightarrow L+1 (2%) H-1 \rightarrow LUMO (6%) H-1 \rightarrow L+2 (5%)	$[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$
b	414.4	3.0	0.2533	H-2 \rightarrow L+1 (54%) H-1 \rightarrow L+2 (43%)	$[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow \pi (\text{bpy})]$ $[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$
c	307.4	4.0	0.2925	H-3 \rightarrow LUMO (57%) H-2 \rightarrow L+6 (12%) H-5 \rightarrow LUMO (2%) H-2 \rightarrow L+4 (4%) H-2 \rightarrow L+7 (6%) H-1 \rightarrow L+5 (2%) H-1 \rightarrow L+6 (2%) HOMO \rightarrow L+5 (2%) HOMO \rightarrow L+8 (8%)	$[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow \pi (\text{bpy})]$ $[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$
d	276.3	4.5	1.5966	H-5 \rightarrow LUMO (52%) H-4 \rightarrow L+2 (10%) H-3 \rightarrow L+1 (10%) H-4 \rightarrow L+1 (7%) H-3 \rightarrow L+2 (6%) H-2 \rightarrow L+4 (4%) H-1 \rightarrow L+5 (4%)	$[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow \pi (\text{bpy})]$
e	232.6	5.3	0.0839	H-5 \rightarrow L+3 (70%) H-12 \rightarrow LUMO (2%) H-7 \rightarrow L+2 (4%) H-6 \rightarrow L+1 (4%) H-4 \rightarrow L+4 (3%) H-4 \rightarrow L+5 (2%) H-3 \rightarrow L+4 (2%) H-3 \rightarrow L+5 (3%) H-2 \rightarrow L+12 (2%) H-1 \rightarrow L+11 (2%)	$[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow \pi (\text{bpy})]$

En la transición **b**, el movimiento de la densidad electrónica se produce desde el metal al ligando y entre ligandos (aunque esta contribución es menor). Por lo tanto, la asignación es $[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$ y $[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow \pi (\text{bpy})]$ con una menor contribución intraligandos. Según los resultados teóricos las contribuciones mayoritarias de esta transición son H-2 \rightarrow L+1, H-1 \rightarrow L+2, lo cual está de acuerdo con la situación de los orbitales moleculares (Anexo 1), ya que los orbitales L+1 y L+2 están localizados en el ligando, mientras que H-2 y H-1 están localizados, principalmente, en el Ru^{2+} aunque también en los ligandos.

En la transición **c**, el desplazamiento de la densidad electrónica se produce desde el metal al ligando y entre ligandos, prácticamente con la misma contribución. Por ello, se determina que las transiciones son $[\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru)]$ y $[\pi^*(bpy) \leftarrow \pi(bpy)]$. Esto se corresponde con las contribuciones mayoritarias presentes en la Tabla 3.2.1.1 y en el Anexo 1 que son las transiciones $H-3 \rightarrow LUMO$ y $H-2 \rightarrow L+6$.

En la transición **d**, la densidad electrónica de partida y la de llegada se encuentran en orbitales correspondientes a distintos grupo bpy. Por consiguiente, la transición con mayor contribución es la $[\pi^*(bpy) \leftarrow \pi(bpy)]$. Esto concuerda, mayoritariamente con la transición $H-5 \rightarrow LUMO$ (Tabla 3.2.1.1)

Por último, en la transición **e**, el movimiento de la densidad electrónica también se produce entre ligandos. Corresponde con la transición $[\pi^*(bpy) \leftarrow \pi(bpy)]$. Conforme los resultados teóricos la contribución mayoritaria de esta transición es $H-5 \rightarrow L+3$. Esto está de acuerdo con la localización de los orbitales moleculares (Anexo 1), ya que los orbitales $H-5$ y $L+3$ se encuentran principalmente en el ligando.

Esta asignación del tipo de transiciones observadas está de acuerdo con la bibliografía,¹⁶ donde se asignan las señales a 353, 457 y 496 nm corresponden a transiciones MLCT, mientras que las bandas a 244 nm y 289 nm se asignan a transiciones centradas en el ligando $[\pi^*(bpy) \leftarrow \pi(bpy)]$.

A continuación, se muestra el espectro de Reflectancia Difusa UV-Visible (DRUV) del compuesto (**1**) en estado sólido

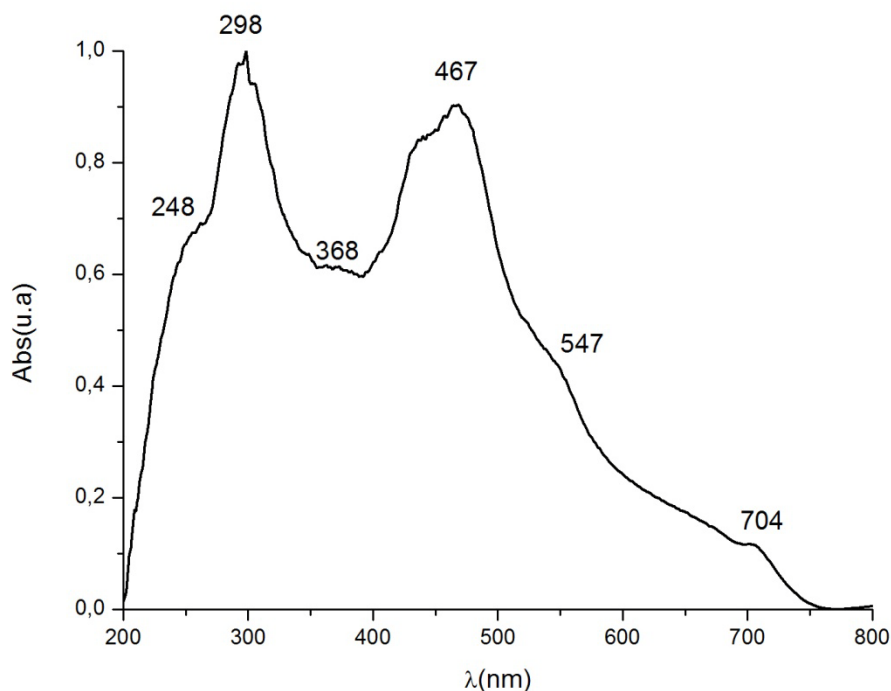


Figura 3.2.1.3: Espectros de absorción del compuesto del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (**1**) en estado sólido.

Como se puede observar en el espectro de absorción en estado sólido, se muestran picos de alta energía en el rango de 240 a 470 nm. Además, la ausencia de la banda de 200 nm concuerda con que esta sea la banda del disolvente. En líneas generales, el espectro en fase sólida es similar al de la Figura 3.2.1.1, que corresponde al espectro de en disolución acuosa, observándose un desplazamiento a mayores longitudes de onda (menores energías) en la fase sólida.

Atendiendo a las propiedades luminiscentes, se llevó a cabo la medida de fluorescencia en estado sólido, tanto a temperatura ambiente, como a 77 K. Y también las medidas en disolución acuosa. El compuesto (**1**) presenta una emisión de color rojo intenso al ser irradiado con luz UV a temperatura ambiente.

El espectro de emisión del complejo (**1**) a 298 K, muestra una emisión ligeramente estructurada ($\Delta\nu = 725 \text{ cm}^{-1}$), con un máximo a 580 nm. A 77 K, se observa una emisión más estructurada con el mismo máximo de emisión. En disolución acuosa, el compuesto presenta una banda no estructurada que se desplaza hacia menores energías ($\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$).

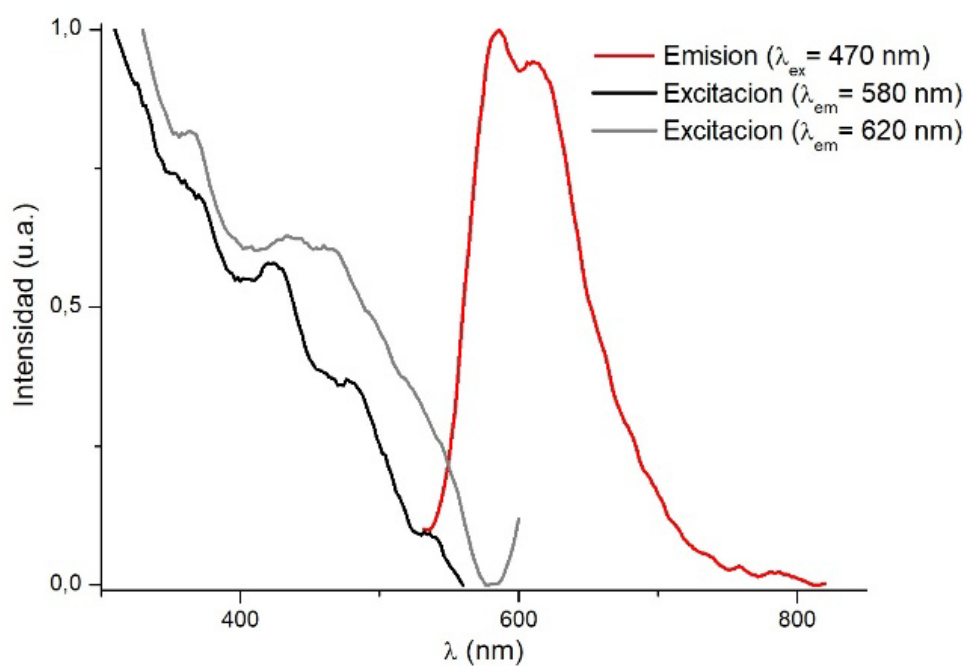


Figura 3.2.1.4: Espectro de emisión y excitación del complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (**1**) en estado sólido a 298 K

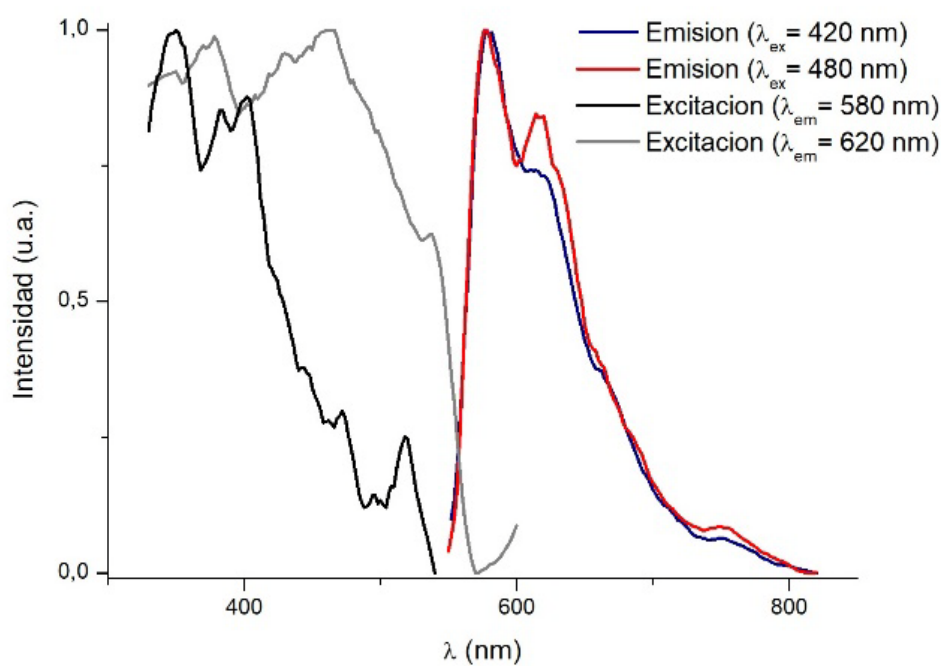


Figura 3.2.1.5: Espectro de emisión y excitación del complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (**1**) en estado sólido a 77 K

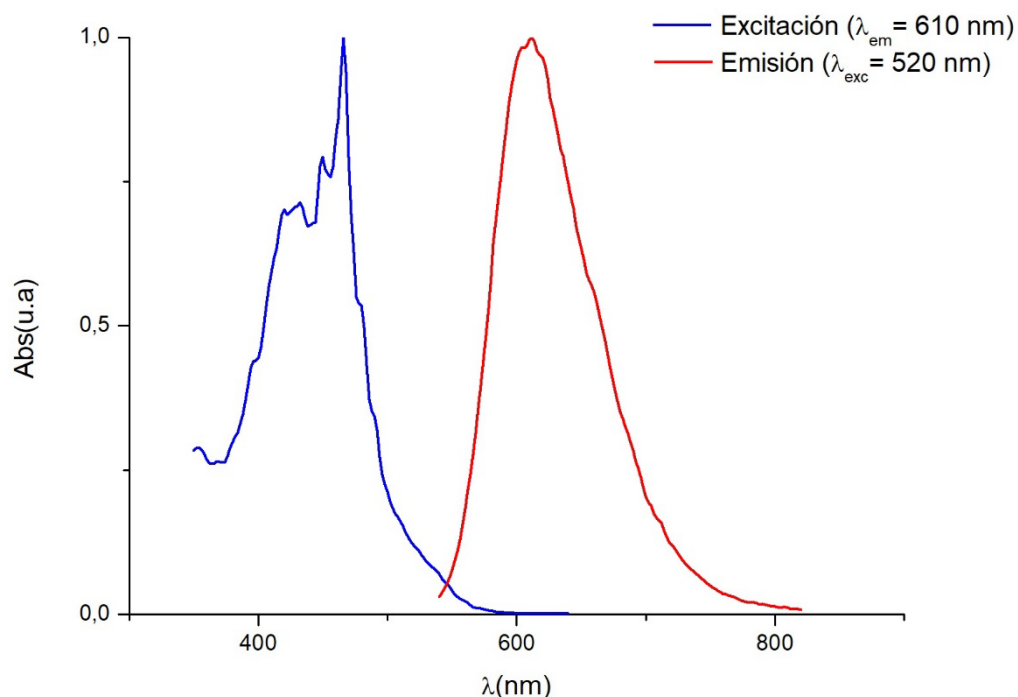


Figura 3.2.1.6: Espectro de emisión y excitación del complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (**1**) en disolución acuosa a 298 K.

Como se puede observar en la Tabla 3.2.1.2, este compuesto es muy emisor tanto en estado sólido tanto a temperatura ambiente como a 77 K, y también en disolución acuosa.

Los datos de emisión se recogen en la Tabla 3.2.1.2. A partir de estos experimentos se puede extraer los valores del tiempo de vida del estado triplete del complejo (τ), además del rendimiento cuántico de la transición (ϕ). Por otra parte, mediante el cálculo de la diferencia de la energía DFT de los estados triplete y singlete fundamental del compuesto, se puede estimar la posición de los máximos de la emisión. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.2.1.2.

Tabla 3.2.1.2: Propiedades fotoluminiscentes del compuesto **1** a T^a ambiente y 77 K.

Muestra		$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ ($\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$)	$\tau/\mu\text{s}$	ϕ (%)	λ calculados(nm)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (1)	Sólido RT	580 _{máx} , 620 _h , (470)	0,19	5,5	568,5
	Sólido 77 K	580 _{máx} , 620 _h , (480)(420)	10,24	-	
	H ₂ O RT	610 _{máx} , (520)	-	8,3	690,6

A la vista de los resultados experimentales y teóricos recogidos, se puede concluir que los resultados son bastante similares, si bien en disolución acuosa la diferencia es de 80 nm.

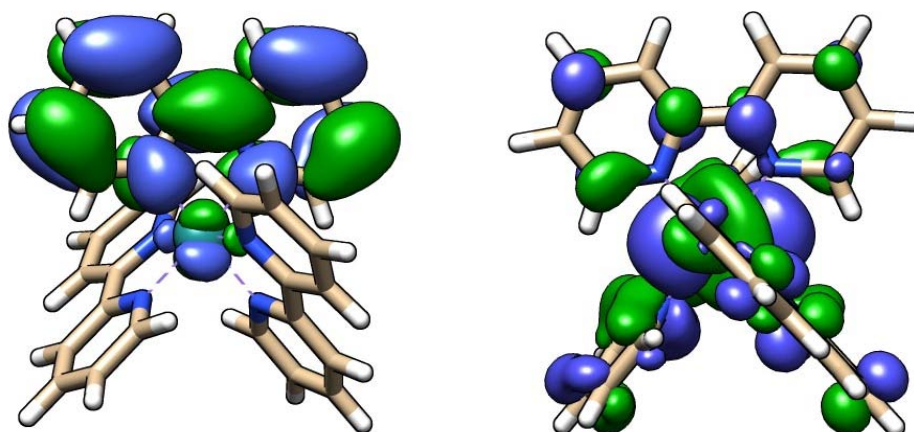


Figura 3.2.1.7. Orbitales moleculares SOMO (izquierda) y SOMO-1 (derecha)

La Figura 3.2.1.7, muestra los orbitales frontera del primer estado excitado triplete. Atendiendo a los mismos, se puede atribuir la emisión observada en disolución acuosa del compuesto **(1)**, a un estado excitado triplete, fundamentalmente, de transferencia de carga del metal al ligando ($^3\text{MLCT}$). Esto se debe, a que el orbital SOMO se encuentra localizado en un ligando bpy, mientras que el orbital SOMO-1 se distribuye por toda la molécula pero mayoritariamente en el metal.

3.2.2- Derivado $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**3**)

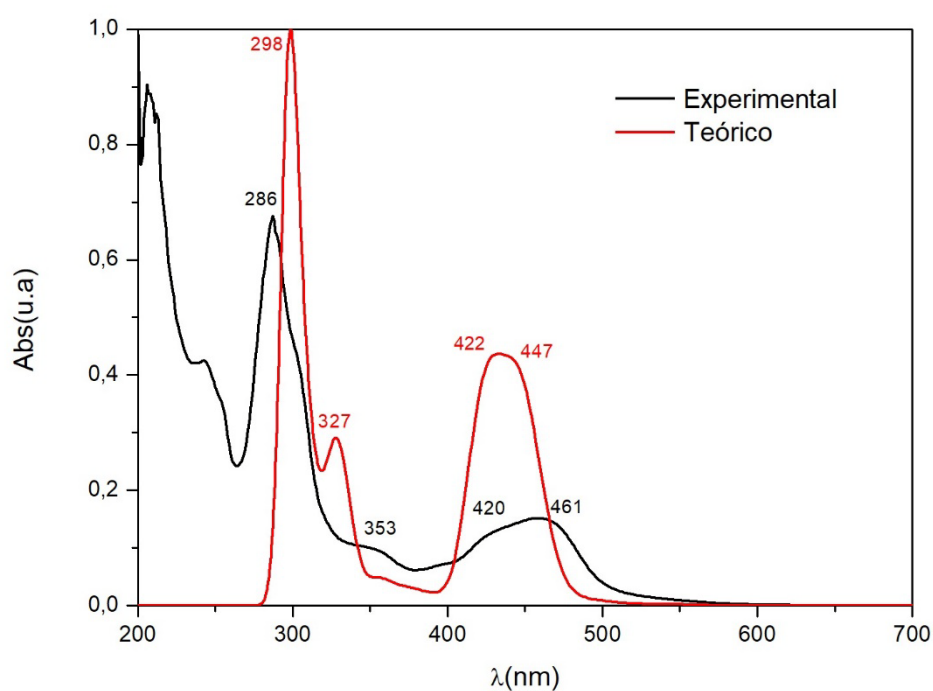


Figura 3.2.2.1: Espectros de absorción UV-Vis experimentales y teóricas del compuesto del $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**3**) en disolución acuosa en medio básico.

Para evitar la presencia de equilibrios ácido-base en la disolución, los espectros de absorción y emisión se han llevado a cabo en disoluciones acuosas a pH 10, para asegurarnos de que la única especie en el medio sea, en realidad, la especie neutra [Ru(dcbpy)(bpy)₂]

En el espectro UV-Vis experimental del compuesto **(3)**, se muestran las siguientes bandas (no se tiene en cuenta las bandas a menos de 250 nm que corresponde con el disolvente): la de alta energía que es la más intensa y aparece a 286 nm ($\epsilon = 13480 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), las bandas menos intensas aparecen a 353 nm ($\epsilon = 1960 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), a 420 nm ($\epsilon = 2440 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y a 461 nm ($\epsilon = 2980 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). En el caso del espectro teórico, la señal más intensa aparece a 298 nm y las menos intensas a 327 nm, 422 nm y 447 nm.

La banda a 286 nm corresponde a una transición centrada en el ligando [$\pi^*(\text{dcbpy}) \leftarrow \pi(\text{dcbpy})$]. Las señales 353, 420 y 461 nm se asignan a transiciones MLCT.¹⁶

Como se puede observar, hay muy poca diferencia entre las señales experimentales y teóricas, por lo tanto, se puede decir que se ha podido reproducir de manera correcta. En este caso, las intensidades de las señales teóricas son mayores que las experimentales.

A continuación, se va comprobar a través de los cálculos TD-DFT cómo son las transiciones electrónicas que describe el espectro de absorción experimental. Para ello, se han analizado cuatro excitaciones de tipo singlete-singlete como se puede observar en la Figura 3.2.2.2:

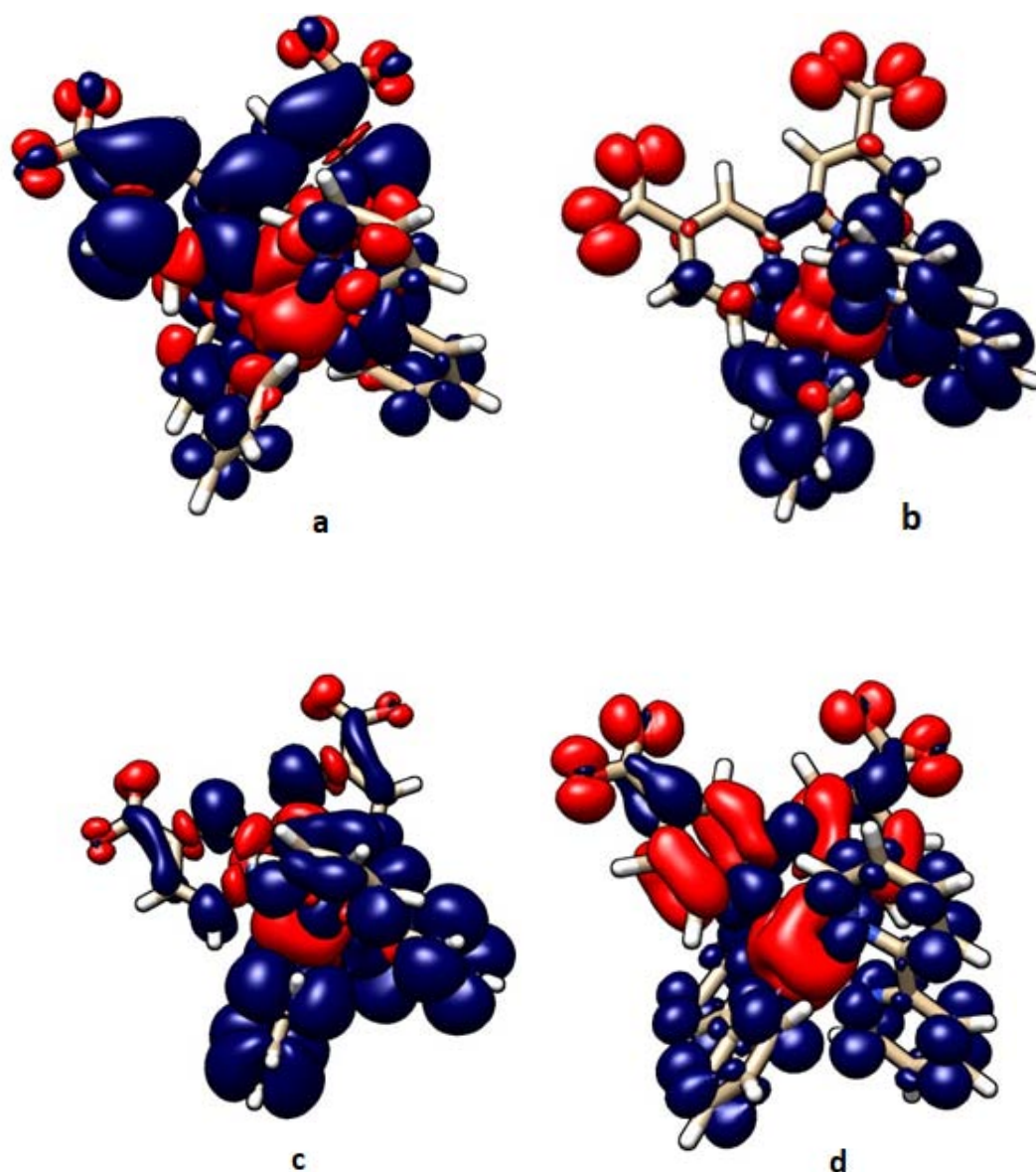


Figura 3.2.2.2: Mapa de densidades electrónicas de la transición 105 (**a**, $\lambda = 447,1$ nm), transición 310 (**b**, $\lambda = 422,9$ nm), transición 79 (**c**, $\lambda = 327,1$ nm), transición 248 (**d**, $\lambda = 298,4$ nm). La densidad electrónica de los orbitales de partida está representada en rojo mientras que en azul está la densidad electrónica de los orbitales de llegada.

En la Tabla 3.2.2.1, se muestra qué transiciones entre orbitales moleculares corresponden con otras transiciones de densidad electrónica. Mientras que en el Anexo 1 se muestra los orbitales moleculares implicados en las transiciones.

Tabla 3.2.2.1: Selección de las transiciones singletes del compuesto **(3)**

Transición	λ (nm)	Energía (eV)	Fuerza del oscilador	Mayor contribución	Transiciones asignadas
a	447.1	2.773	0.2686	H-3 \rightarrow LUMO (92%) H-4 \rightarrow L+2 (2%) H-3 \rightarrow L+1 (3%)	$[\pi^* (\text{dcbpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$
b	422.9	2.932	0.2556	H-4 \rightarrow L+1 (45%) H-3 \rightarrow L+2 (35%) H-1 \rightarrow L+1 (15%) H-4 \rightarrow LUMO (3%)	$[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow \pi (\text{dcbpy})]$ $[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$
c	327.2	3.789	0.075	H-3 \rightarrow L+3 (35%) HOMO \rightarrow L+6 (31%) HOMO \rightarrow L+7 (23%) HOMO \rightarrow L+4 (4%)	$[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow \pi (\text{dcbpy})]$ $[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$ $[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$
d	298.4	4.155	0.6133	H-9 \rightarrow LUMO (34%) H-3 \rightarrow L+7 (15%) H-4 \rightarrow L+8 (6%) H-3 \rightarrow L+4 (6%) H-3 \rightarrow L+5 (8%) H-3 \rightarrow L+13 (3%) H-2 \rightarrow L+4 (2%) H-2 \rightarrow L+5 (2%) H-2 \rightarrow L+7 (3%) H-1 \rightarrow L+8 (3%) HOMO \rightarrow L+8 (3%) HOMO \rightarrow L+14 (5%) HOMO \rightarrow L+16 (2%)	$[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow \pi (\text{dcbpy})]$ $[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$

En la transición **a** de la Figura 3.2.2.2, la densidad electrónica inicial se encuentra en el Rutenio, mientras que la de los orbitales de llegada se encuentra fundamentalmente en el ligando dcbpy. Por lo tanto, la transición con mayor contribución es la $[\pi^* (\text{dcbpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$. Esto concuerda con las contribuciones mayoritarias que son H-3 \rightarrow LUMO presentes en la Tabla 3.2.2.1

En la transición **b**, los movimientos de densidad electrónica se producen desde el metal al ligando y entre ligandos. Por ello, las asignaciones son $[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$ y $[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow \pi (\text{dcbpy})]$. Según los resultados teóricos, las contribuciones mayoritarias de esta transición son H-4 \rightarrow L+1 y H-3 \rightarrow L+2.

En la transición **c**, el desplazamiento de la densidad electrónica se produce tanto desde el metal al ligando bpy y desde el ligando dcbpy a la bpy, prácticamente en la misma contribución. De modo que se determina que las transiciones son $[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow \pi (\text{dcbpy})]$ y $[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$. Esto concuerda con las contribuciones mayoritarias H-3 \rightarrow L+3, HOMO \rightarrow L+6 y HOMO \rightarrow L+7, presentes en la Tabla 3.2.2.1.

Cabe destacar que, en la transición **d**, la densidad electrónica inicial se encuentra, tanto en el ligando dcbpy como en el centro metálico, mientras que la densidad de llegada se encuentra prácticamente en el ligando bpy. Por lo tanto, las transiciones también son $[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow \pi (\text{dcbpy})]$ y $[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$. Según los resultados teóricos, las contribuciones mayoritarias de esta transición son $\text{H-9} \rightarrow \text{LUMO}$ y $\text{H-3} \rightarrow \text{L+7}$.

Con el fin de comparar los espectros de absorción, se ha llevado a cabo el estudio de la Reflectancia Difusa UV-Visible (DRUV) del complejo **(3)**. Se comprueba que la banda a 200 nm corresponde con el disolvente, debido a que no aparece en la Figura 3.2.2.3. Además, los picos presentes a 290 y 427 nm son similares a los presentes en el espectro UV-Vis de la Figura 3.2.2.1

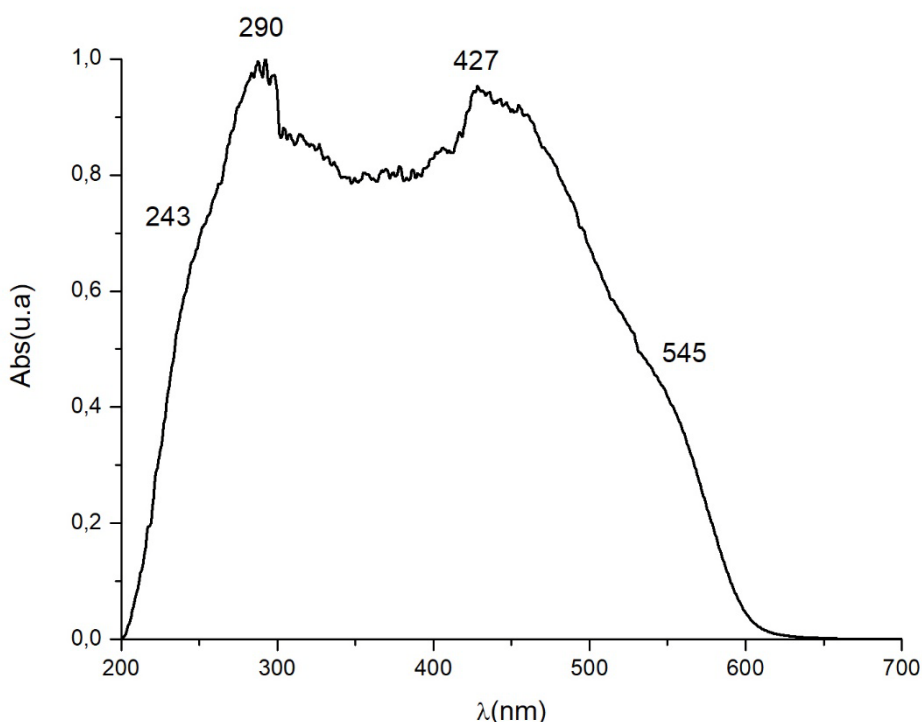


Figura 3.2.2.3: Espectro de absorción del compuesto del $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**3**) en estado sólido.

En segundo lugar, para seguir con el estudio de las propiedades ópticas, se registraron los espectros de luminiscencia. Como se puede ver en las Figuras 3.2.2.4, 3.2.2.5 y 3.2.2.6, el complejo **(3)** presenta luminiscencia en estado sólido tanto a temperatura ambiente como a 77 K y también en una disolución de agua a pH 10.

El compuesto **(3)** presenta una emisión de color naranja intensa al ser irradiado con luz UV a temperatura ambiente.

En estado sólido a temperatura ambiente el complejo **(3)** muestra una emisión no estructurada a 610 nm. A temperatura baja, la emisión se estructura ($\Delta\nu = 1210 \text{ cm}^{-1}$), manteniendo el máximo de emisión. En disolución, el complejo también es emisor mostrando, de nuevo, una banda no estructurada que se desplaza a longitudes de onda más altas ($\lambda_{\text{em}} = 650 \text{ nm}$).

Otro aspecto observado es que a pesar de que la longitud de onda de excitación sea distinta se obtienen espectros de emisión coincidentes. Esto indica que, aunque los procesos no radiativos sean distintos, siempre se llega al mismo estado triplete emisor.

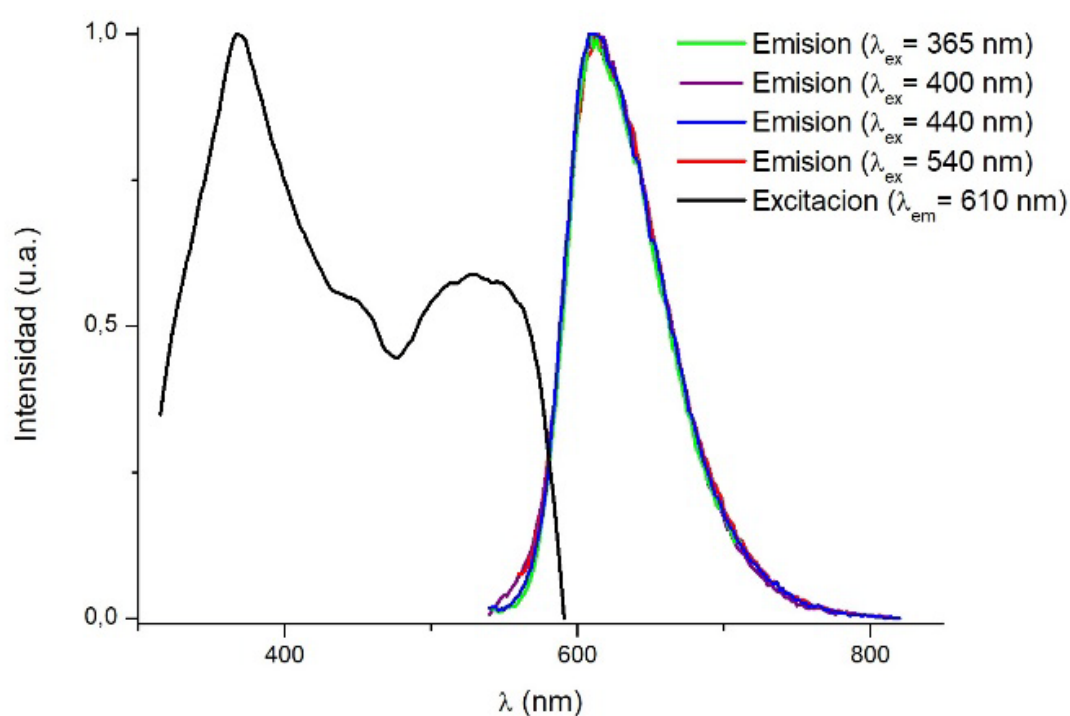


Figura 3.2.2.4: Espectro de emisión y excitación del complejo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})_2]$ (**3**) en estado sólido a 298 K.

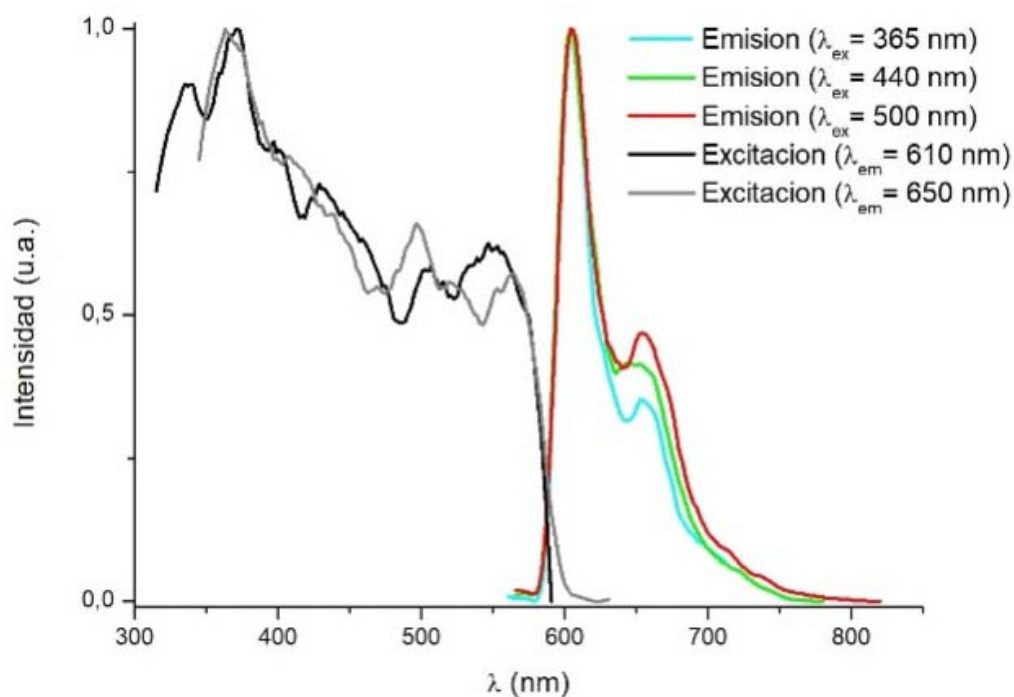


Figura 3.2.2.5: Espectro de emisión y excitación del complejo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})_2]$ (**3**) en estado sólido a 77 K.

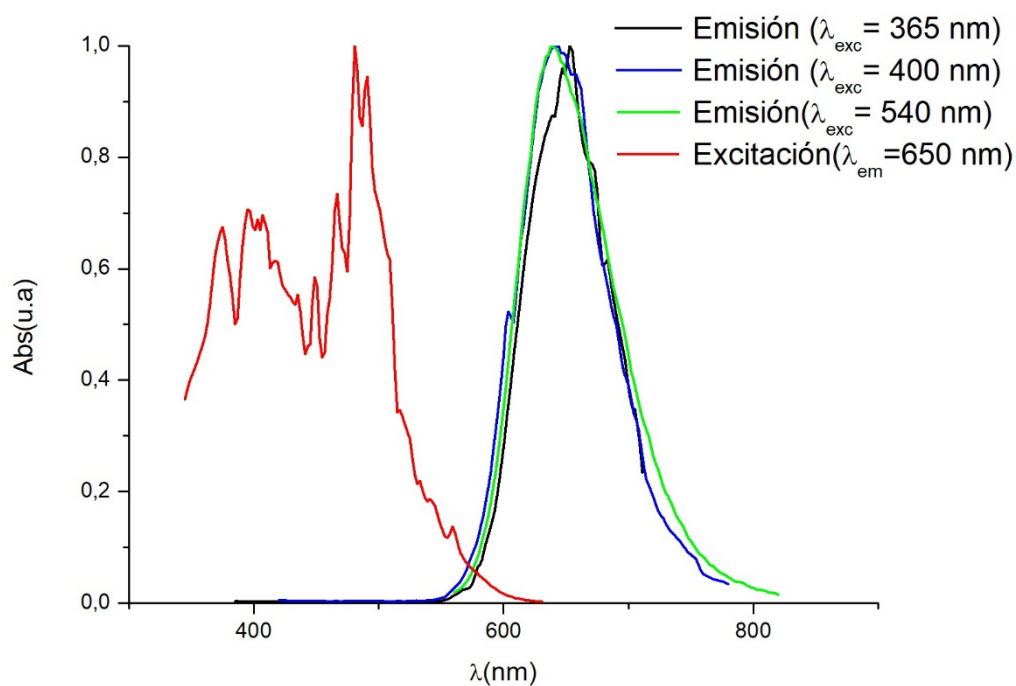


Figura 3.2.2.6: Espectro de emisión y excitación del complejo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})_2]$ (**3**) en disolución acuosa a pH 10.

A continuación, se muestran las propiedades fotoluminiscentes experimentales y calculadas.

Tabla 3.2.2.2: Propiedades fotoluminiscentes del compuesto **3** a T^a ambiente y 77 K.

Muestra		λ_{em}/nm (λ_{exc}/nm)	$\tau / \mu s$	ϕ (%)	λ calculados(nm)	
					Protonado	No protonado
[Ru(bpy) ₂ (H ₂ dc bpy)](PF ₆) ₂ (3)	Sólido RT	610 _{máx} , (365)(400)(440)(540)	1,17	18,5	627,9	
	Sólido 77 K	610 _{máx} , 650 _h , (365)(440)(500)	11,78	-		
	H ₂ O RT	650 _{máx} (365)(400)(540)	-	12,6		657,4

En este caso, comentamos dos resultados teóricos distintos. Los primeros (protonado) corresponden al cálculo de la especie con el grupo H₂dc bpy (carga del complejo +2) en fase gas; mientras que los segundos (no protonado) corresponden al grupo dc bpy protonado (carga del complejo 0) en disolución acuosa. Los resultados experimentales se realizaron en estado sólido (especie protonada, equivalencia a los cálculos en fase gas), mientras que disolución acuosa se llevaron a cabo a un pH =10, por lo que corresponden a la especie sin protonar. Como puede observar, ambas emisiones calculadas se corresponde bastante bien con las observadas experimentalmente.

Las Figuras 3.2.1.7 y 3.2.1.8 muestran los orbitales frontera del primer estado excitado triplete tanto para la especie protonada como para la desprotonada en fase gas y en disolución acuosa.

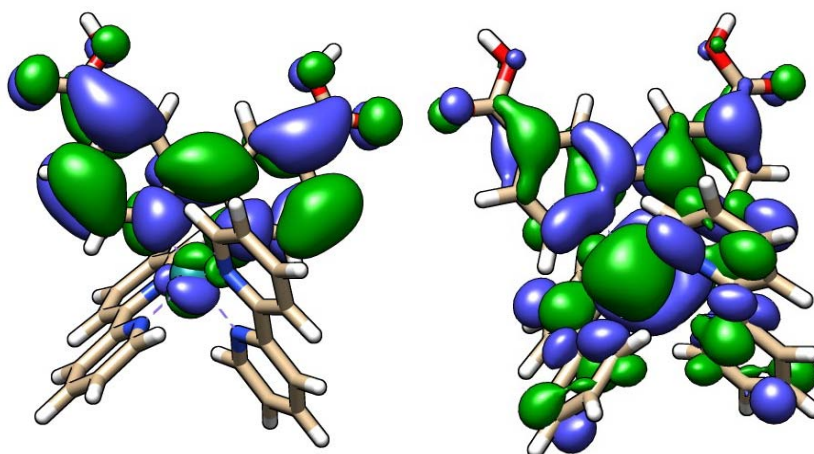


Figura 3.2.1.7. Orbitales moleculares SOMO (izquierda) y SOMO-1 (derecha) calculados en fase gas.

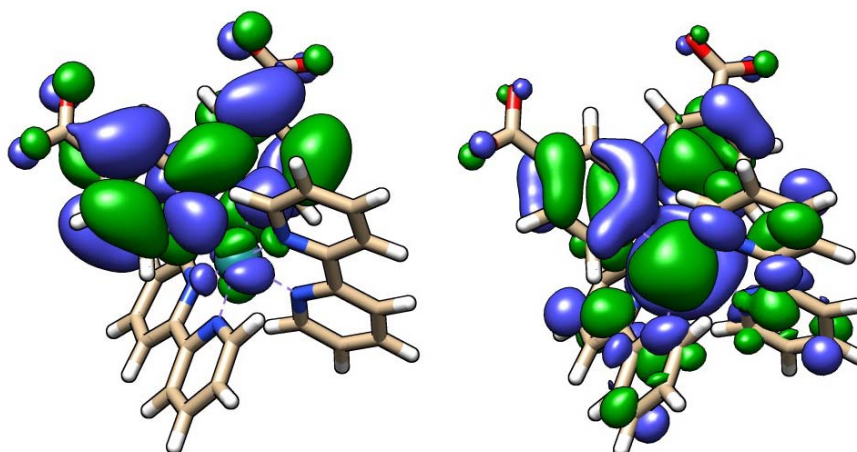


Figura 3.2.1.8. Orbitales moleculares SOMO (izquierda) y SOMO-1 (derecha) calculado en disolución acuosa

Como puede observarse, tanto en disolución acuosa, como en fase gas, la emisión se puede asignar a un estado excitado triplete mezcla de transferencia de carga metal-ligando ($^3\text{MLCT} [\pi^* (\text{dcbpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$) y ligando-ligando ($^3\text{LL'CT} [\pi^* (\text{dcbpy}) \leftarrow \pi (\text{bpy})]$), con una mayor contribución del metal. Esto se debe, a que el orbital SOMO se encuentra localizado en el ligando dcbpy, mientras que el orbital SOMO-1 se distribuye por toda la molécula, pero mayoritariamente en el metal.

3.2.3.- Derivado $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (**5**)

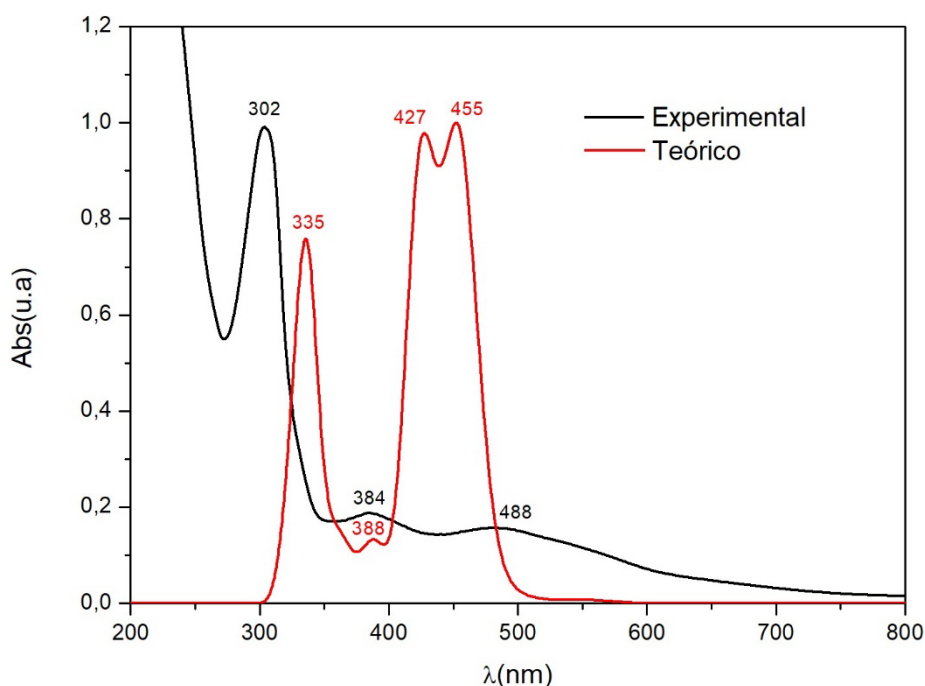


Figura 3.2.3.1: Espectros de absorción UV-Vis experimentales y teóricas del compuesto $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (**5**) en disolución acuosa en medio básico.

Al igual que en el caso del complejo (**3**), los espectros de absorción y emisión del complejo (**5**) han sido realizados en disolución acuosa a pH 10, por lo que la especie considerada en estos casos será el dianión $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{bpy})]^{2-}$.

En estas condiciones el espectro UV-Vis experimental del compuesto (**5**) muestran las siguientes bandas: Una señal de alta energía muy intensa que aparece a 302 nm ($\epsilon = 19820 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), y dos bandas menos intensas a 384 nm ($\epsilon = 3740 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y 488 nm ($\epsilon = 3180 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Como más adelante se comprobará, la banda presente a 200 nm corresponde al disolvente. En el caso del espectro teórico, las señales menos intensas salen a 335 nm y 388 nm y las más intensas aparecen a 427 y 455 nm.

La banda a 302 nm corresponde a la transición centrada en el ligando $[\pi^*(\text{dcbpy}) \leftarrow \pi(\text{dcbpy})]$. Las señales a 384 y 488 nm se asignan a la transición $[\pi^*(\text{dcbpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})]$.¹⁶

Como se puede observar, hay muy poca distancia entre las señales experimentales y teóricas, por lo tanto, se puede decir que se ha podido reproducir de manera correcta. En este caso, las intensidades de las señales teóricas son mayores que las experimentales.

A continuación, mediante cálculos TD-DFT, se pueden asignar qué tipos de transiciones electrónicas corresponden a las bandas experimentales de manera teórica. Para ello, se calcularon las densidades electrónicas de las transiciones (Figura 3.2.3.2)

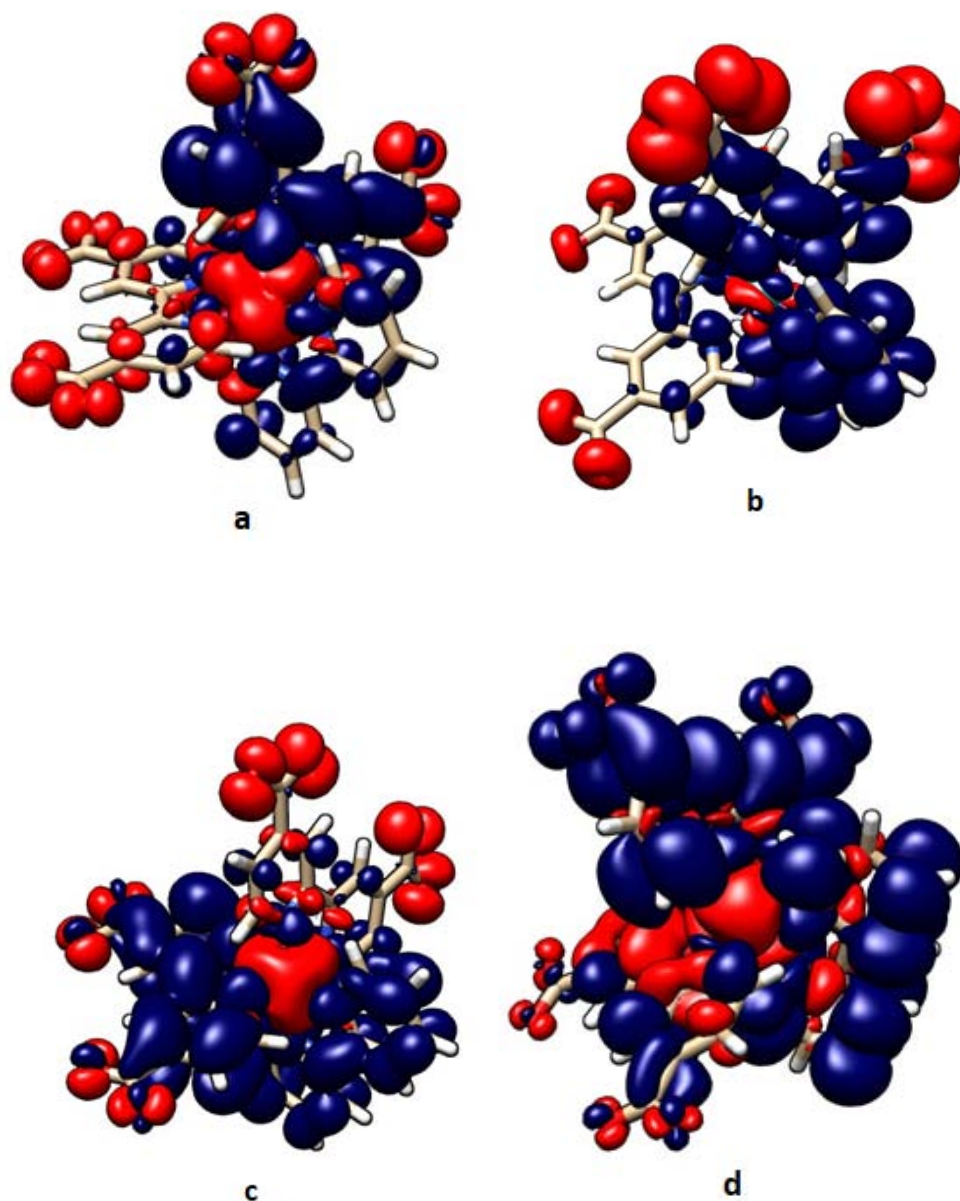


Figura 3.2.3.2: Mapa de densidades electrónicas de la transición 205 (**a**, $\lambda = 455,4$ nm), transición 11 (**b**, $\lambda = 427,2$ nm), transición 211 (**c**, $\lambda = 388,1$ nm), transición 233 (**d**, $\lambda = 335,3$ nm). La densidad electrónica de los orbitales de partida está representada en rojo, mientras que en azul está la densidad electrónica de los orbitales de llegada.

En la Tabla 3.2.3.1, se muestra qué transiciones entre orbitales moleculares corresponden con otras transiciones de densidad electrónica. Los orbitales moleculares del compuesto (**5**) se pueden observar en el Anexo 1.

Tabla 3.2.3.1: Selección de las transiciones singletes del compuesto (**5**)

Transición	λ (nm)	Energía (eV)	Fuerza del oscilador	Mayor contribución	Transiciones asignadas
A	455.4	2.722	0.2696	H-2 \rightarrow LUMO (31%) H-1 \rightarrow LUMO (55%) H-6 \rightarrow LUMO (2%) H-2 \rightarrow L+1 (4%) H-1 \rightarrow L+1 (2%)	$[\pi^* (\text{dcbpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$
B	427.2	2.902	0.2908	H-6 \rightarrow L+1 (43%) H-5 \rightarrow L+2 (26%) H-10 \rightarrow L+2 (4%) H-9 \rightarrow L+1 (5%) H-8 \rightarrow L+1 (3%) H-6 \rightarrow L+2 (4%) H-5 \rightarrow L+1 (3%) H-2 \rightarrow L+1 (4%)	$[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow \pi (\text{dcbpy})]$ $[\pi^* (\text{dcbpy}) \leftarrow \pi (\text{dcbpy})]$
C	388.1	3.195	0.0371	H-2 \rightarrow L+1 (17%) H-1 \rightarrow L+2 (42%) H-5 \rightarrow L+2 (2%) H-4 \rightarrow L+2 (6%) H-2 \rightarrow L+2 (6%) H-1 \rightarrow LUMO (2%) HOMO \rightarrow L+4 (4%) HOMO \rightarrow L+5 (6%) HOMO \rightarrow L+6 (7%)	$[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$ $[\pi^* (\text{dcbpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$
D	335.3	3.697	0.0903	HOMO \rightarrow L+5 (54%) HOMO \rightarrow L+6 (41%)	$[\pi^* (\text{dcbpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$ $[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$

En la transición **a** de la Figura 3.2.3.2, la deficiencia de densidad electrónica se encuentra en el Rutenio, mientras que el incremento de esta se encuentra en un ligando dcbpy. Por lo tanto, la transición con mayor contribución es la $[\pi^* (\text{dcbpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})]$. Según los resultados teóricos las contribuciones mayoritarias de esta transición son H-2 \rightarrow LUMO y H-1 \rightarrow LUMO, debido a que los orbitales del Ru²⁺ son correspondientes al H-1 y H-2 y los orbitales correspondientes al dcbpy son los LUMO con lo que también concuerda con lo observado en la bibliografía.¹⁶

En la transición **b**, el movimiento de la densidad electrónica se produce desde el ligando dcbpy a la bpy y desde los restos de carboxilato a los anillos aromáticos de un ligando dcbpy. Por lo tanto, la asignación es $[\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow \pi (\text{dcbpy})]$ y $[\pi^* (\text{dcbpy}) \leftarrow \pi (\text{dcbpy})]$. Esto concuerda con las contribuciones mayoritarias presentes en la Tabla 3.2.3.1 que son H-6 \rightarrow L+1 y H-5 \rightarrow L+2.

Por otro lado, en la transición **c**, el desplazamiento de la densidad electrónica se produce desde el Rutenio a un ligando dcbpy y al ligando bpy. Por lo tanto, se determina que las transiciones sean $[\pi^*(\text{dcbpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})]$ y $[\pi^*(\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})]$. Esto concuerda con las contribuciones mayoritarias $\text{H-1} \rightarrow \text{L+2}$ y $\text{H-2} \rightarrow \text{L+1}$ presentes en la Tabla 3.2.3.1.

Por último, en la transición **d**, la densidad electrónica inicial se encuentra en el Rutenio, mientras que la de llegada se encuentra en el ligando bpy y en el dcbpy contrario al anterior transición. Por lo tanto, las transiciones con mayor contribución son $[\pi^*(\text{dcbpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})]$ y $[\pi^*(\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})]$. Esto concuerda con las contribuciones mayoritarias presentes en la tabla 3.2.3.1 que son $\text{HOMO} \rightarrow \text{L+5}$ y $\text{HOMO} \rightarrow \text{L+6}$.

La Figura 3.2.3.3 es el resultado del análisis del DRUV del compuesto **(5)**. Se corrobora que la banda a 200 nm corresponde al disolvente al no aparecer en la Figura 3.2.3.1. Al considerar el espectro, las señales se desplazan hacia mayores longitudes de onda, menores energías.

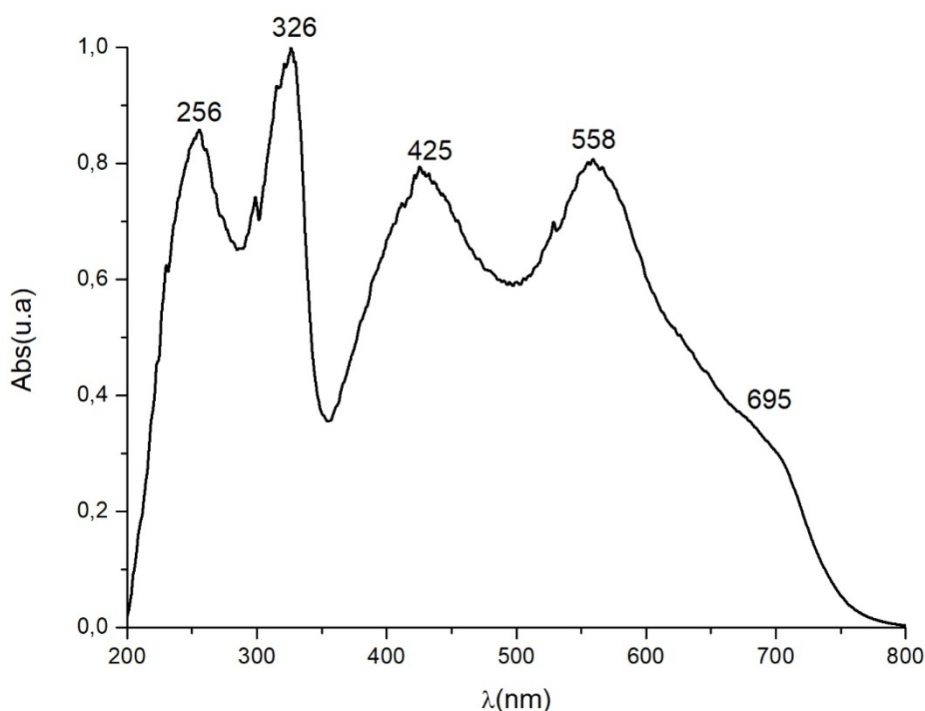


Figura 3.2.3.3: Espectros de absorción del compuesto $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (**5**) en estado sólido.

También se ha realizado las medidas de luminiscencia del compuesto **(5)** en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K. Ninguno de ellos presenta propiedades emisivas en ninguna de las condiciones medidas.

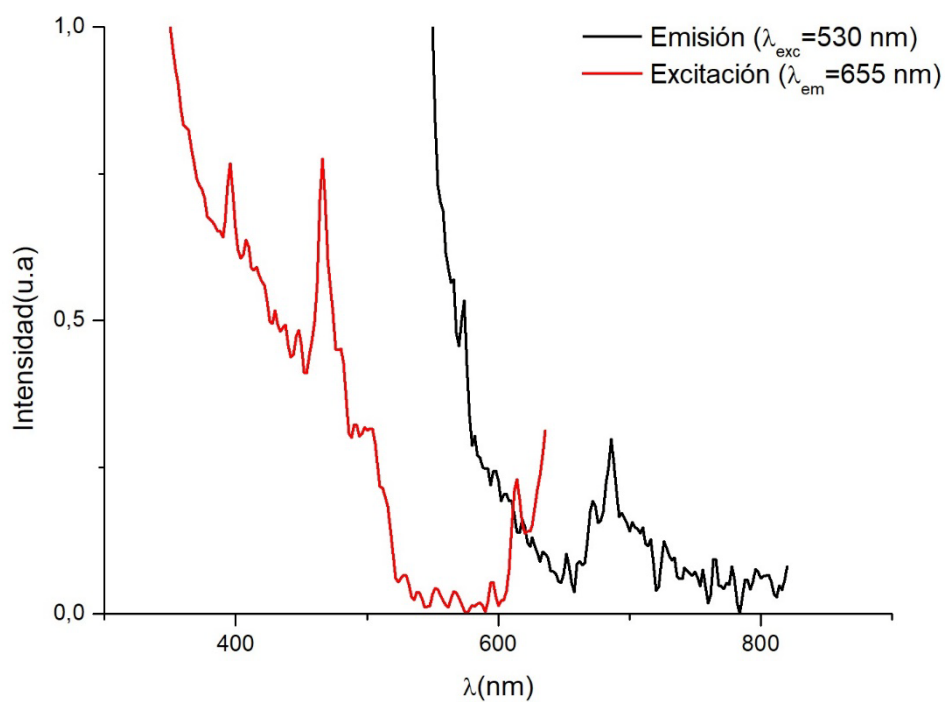


Figura 3.2.3.4: Espectro de emisión y excitación del complejo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (**5**) en estado sólido a 298 K.

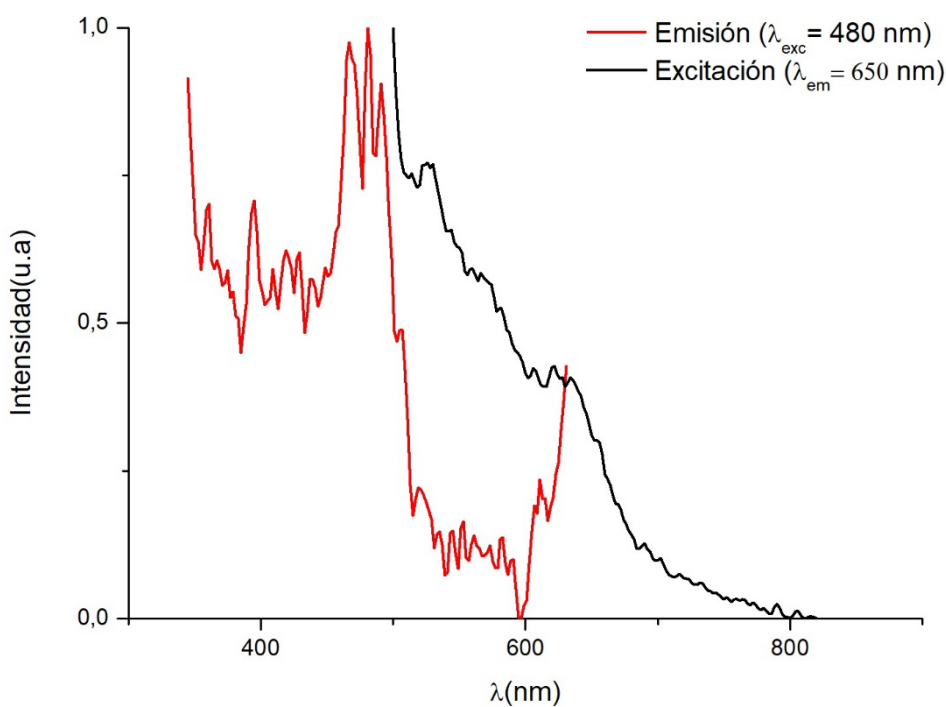


Figura 3.2.3.5: Espectro de emisión y excitación del complejo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (**5**) en estado sólido a 77 K.

Después de lo que se ha visto anteriormente, también se han comparado los saltos electrónicos de los tres compuestos. Como se puede observar en la Figura 3.2.1, a medida que aumentamos los grupos diimina dadores (H_2dcbpy) en la esfera de coordinación del rutenio el salto electrónico disminuye. Esto es debido a que ambos orbitales frontera (HOMO y LUMO) se desestabilizan, haciéndolo en menor medida el LUMO.⁴

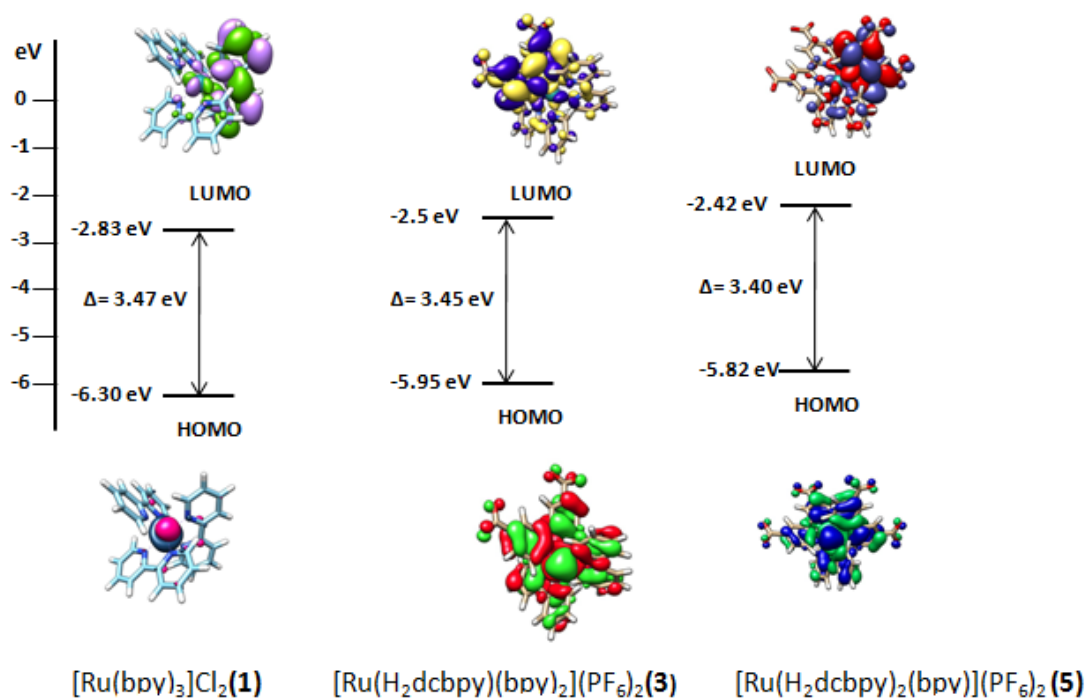


Figura 3.2.1 Esquema de los orbitales frontera para los compuestos **1**, **3** y **5**

4- CONCLUSIONES

Una vez finalizado el estudio planteado y considerando todos los resultados obtenidos, se pueden resaltar los siguientes puntos:

- Se ha realizado la síntesis de tres compuestos de Ru(II), $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (**1**), $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**3**) y $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (**5**). Los dos últimos se han obtenido a partir de sus precursores de rutenio(II), $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})]$ (**2**) y $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{dcbpy})]$ (**4**), que también han sido sintetizados en este trabajo.
- Los compuestos **1**, **3** y **5** han sido caracterizados mediante espectroscopías de RMN de ^1H , absorción y emisión.
- Se ha llevado a cabo un estudio teórico empleando el método DFT de los compuestos **1**, **3** y **5**, con el objetivo de estudiar y asignar los espectros de absorción y emisión experimentales. Además, se obtuvo un mapa de densidades electrónicas para predecir el tipo de transición mayoritaria observada en los espectros de emisión. Para los complejos estudiados, estas transiciones son $^1\text{MLCT}$ y $^1\text{LL}'\text{CT}$.
- Los compuestos **1** y **3** presentan luminiscencia en estado sólido y en disolución, tanto a temperatura ambiente como a 77 K. El compuesto **5** no posee propiedades luminiscentes en estado sólido a 298 K, ni a 77 K. Con el objetivo de asignar los estados excitados de los que provienen las emisiones, se obtuvieron los orbitales frontera del primer estado excitado triplete de los compuestos luminiscentes (**1** y **3**). En el caso del compuesto **1** se trata, fundamentalmente, de un estado excitado de naturaleza de transferencia de carga metal-ligando ($^3\text{MLCT}$); mientras que para el complejo **3**, la emisión proviene de una mezcla de transferencias de carga metal-ligando y ligando-ligando ($^3\text{MLCT}/^3\text{LL}'\text{CT}$) con una contribución mayor del metal.
- Al realizar los niveles de energía de los tres compuestos se puede concluir que a medida que se aumenta el número de ligandos diimina dadores (H_2dcbpy), el salto electrónico HOMO-LUMO disminuye.
- Por último, este trabajo es muy amplio para incluirlo como práctica en una asignatura de laboratorio avanzado de último curso de Grado en Química. Sin embargo, para desarrollar las competencias, tanto generales, como específicas, requeridas en una asignatura de este tipo, se podría implementar una práctica en la que los alumnos sintetizaran los tres compuestos y midieran sus espectros

de absorción UV-Vis, realizando los cálculos teóricos correspondientes para su interpretación.

5- PARTE EXPERIMENTAL

5.1.- Técnicas instrumentales, espectroscópicas y computacionales empleadas en la caracterización:

I. Espectros de resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de RMN de ^1H se han realizado en los espectrofotómetros Bruker ARX 300 Y ARX 400, empleando agua deuterada y acetonitrilo deuterado como disolventes. El tratamiento de los datos se ha realizado con el programa de software MestRecNova. Los desplazamientos se expresan en ppm y las constantes de acoplamiento en Hz.

II. Espectroscopía ultravioleta-visible.

Los espectros UV-VIS se prepararon en disoluciones de etanol y agua ($8 \cdot 10^{-5}\text{M}$) y se han medido en un espectrofotómetro Hewlet Packard 8453, registrándose el rango en la región del visible y UV cercano (200-800nm). Para ello se emplearon cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

El equipo utilizado para la realización de los análisis DRUV (espectros de ultravioleta en estado sólido mediante reflectancia difusa) es un espectrofotómetro Shimadzu UV-3600 equipado con un accesorio Praying Mantis.

III. Espectroscopía de luminiscencia, vidas medias y rendimientos cuánticos.

Los espectros de emisión y excitación se obtuvieron en estado sólido y en disoluciones de agua y etanol ($8 \cdot 10^{-5}\text{M}$), a temperatura ambiente y a 77 K, empleando un espectrofluorímetro Jobin- YvonHoribaFluorolog 3-11 Tau-3.

Los tiempos de vida se han registrado empleando una lámpara pulsada de xenón (450W) o una lámpara LED, en su defecto. Los datos han sido tratados con el software Origin 8.0, mediante el ajuste de las curvas de emisión a funciones de decaimiento exponencial.

Los rendimientos cuánticos en estado sólido se han medido empleando una esfera integradora F-3018 acoplada al espectrofluorímetro Fluorolog 3-11 Tau-3

IV. *Procedimiento computacional.*

En primer lugar, se ha utilizado el programa Gaussian 16¹⁷ para los cálculos DFT.¹ Se realizaron en el clúster de cálculo BERONIA de la Universidad de La Rioja con la supervisión de los tutores del trabajo. En cuanto al nivel de cálculo, se ha empleado PBE0/SDD/6-31G,¹¹ usando como disolvente el agua de manera implícita o en vacío para reproducir los espectros de fosforescencia. Los ficheros de entrada y la estructura inicial del compuesto **(1)** fueron obtenidos de la bibliografía.¹

Mediante el programa Avogadro,¹⁸ se modificó la estructura del complejo **(1)** para determinar la del resto de compuestos. El programa GaussSum 3.0 proporciona los resultados teóricos de los espectros de absorción, analiza las transiciones electrónicas presentes en el espectro y extrae los mapas de densidad electrónica (EDDMs).¹⁹ La visualización de los resultados es llevada a cabo por el programa Chimera 1.12.²⁰

5.2.- Síntesis de compuestos

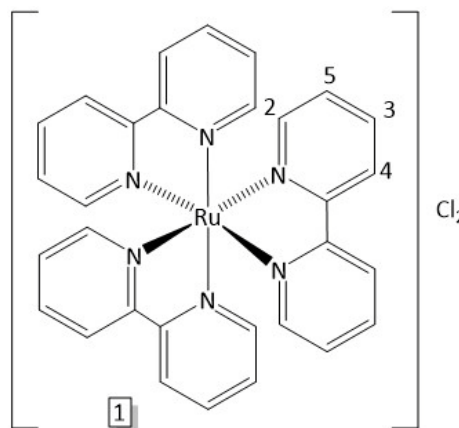
Síntesis $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (1)

La síntesis se ha llevado a cabo mediante el procedimiento descrito en la bibliografía.¹³

Una disolución de 0.25 g (1.21 mmol) de RuCl_3 y 0.38 g (2.41 mmol) de bpy en 15 mL de DMF anhídrido se trata a reflujo bajo atmósfera inerte durante 3 horas.

La disolución resultante se evapora hasta alcanzar un volumen aproximado de 3 mL y se trata con 10 mL de una disolución saturada de cloruro de tetrabutilamonio en acetona.

La suspensión obtenida se filtra a vacío y el sólido de color verde rojizo se filtra y se lava con 5 mL de la disolución saturada de cloruro de tetrabutilamonio en acetona anteriormente mencionada.



Rto: 0.40 g (53 %)

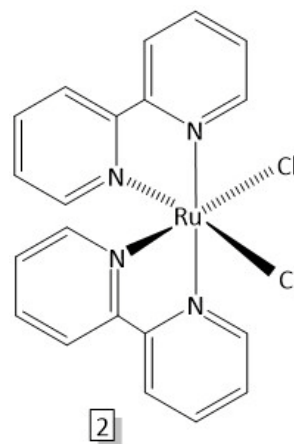
^1H RMN (300 MHz, CD_3CN , δ): 8.6 (d, $J_{\text{H-H}}=8.3$ Hz, 6H, H^2); 8.1 (dt, $^3J_{\text{H-H}}=7.7$ Hz, $^2J_{\text{H-H}}=1.5$ Hz 6H, H^4); 7.75 (d, $J_{\text{H-H}}=5.6$ Hz, 6H, H^5); 7.42 (ddd, $^2J_{\text{H-H}}=6.7$ Hz, $^2J_{\text{H-H}}=5.8$ Hz, $^2J_{\text{H-H}}=1.4$ Hz, 6H, H^3)

Síntesis *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$ (2)

La síntesis se ha llevado a cabo mediante el procedimiento descrito en la bibliografía.⁵

Bajo atmósfera de Argón, se añaden 0.26 g (1.25 mmoles) de RuCl_3 sobre una disolución que contiene 0.32 g (2.03 mmoles) de 2,2'-bipiridina y 0.42 g (9.94 mmoles) de LiCl en 5 mL de DMF anhídrido.

La reacción se mantiene a reflujo durante 16 horas, observándose un cambio de color a verde oscuro. La mezcla resultante se enfría a temperatura ambiente y se añaden 20 mL de una disolución 1:1 de acetona-agua destilada. La suspensión así formada se filtra a vacío obteniéndose un sólido de color verde-negro, que se agita durante 25 horas a temperatura ambiente en 20 mL de agua destilada. Pasado ese tiempo, se filtra y se lava con 3 porciones de 25 mL de agua y éter.



Rto: 0.24 g (40.7 %)

Síntesis $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (3)

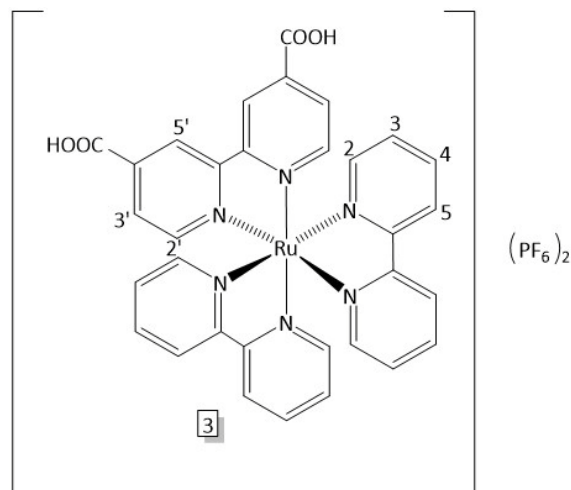
La síntesis se ha llevado a cabo de manera similar al procedimiento descrito en la bibliografía.¹⁴

Se trata a reflujo, bajo atmosfera inerte, durante 3 horas una suspensión de 0.20 g (0.42 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$, 0.12 g (0.50 mmol) de ácido 4,4'-dicarboxil-2,2'-bipiridina (H_2dcbpy) y 0.11g (1.27 mmol) de bicarbonato de sodio en una mezcla previamente desoxigenada de 10 ml de agua destilada y 7 ml de metanol. Transcurrido este tiempo se obtiene una suspensión de color rojo.

La mezcla resultante se evapora hasta eliminar todo el metanol, se añaden 15 ml de una solución saturada de hexafluorofosfato de amonio y se enfría en el frigorífico durante 4 días. Transcurrido este tiempo la mezcla se filtra, obteniéndose un sólido de color naranja rojizo, que se lava con agua.

Rto: 0.079 g (20.02 %)

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, D_2O , δ): 8.79 (s, 2H, $\text{H}^{5'}$); 8.45 (d, $^2J_{\text{H-H}}=8.1$ Hz, 4H, H^2); 7.97 (m, 4H, H^5); 7.84 (d, $^2J_{\text{H-H}}=5.7$ Hz, 2H, $\text{H}^{2'}$); 7.72 (dd, $^2J_{\text{H-H}}=5.4$ Hz, $^2J_{\text{H-H}}=4.2$ Hz, 4H, H^4); 7.59 (d, $^2J_{\text{H-H}}=5.7$ Hz, 2H, $\text{H}^{3'}$); 7.30 (m, 4H, H^3)



Síntesis $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{dcbpy})_2]$ (4)

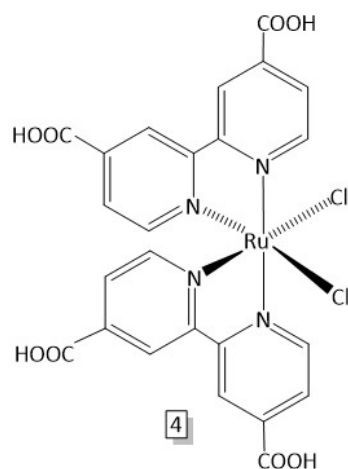
La síntesis se ha llevado a cabo mediante el procedimiento descrito en la bibliografía.¹²

Bajo atmósfera inerte, se añaden 0.26 g (1.25 mmoles) de RuCl_3 sobre una disolución que contiene 0.49 g (2.0 mmoles) de H_2dcbpy en 25 mL de DMF anhidro.

La reacción se mantiene a reflujo durante 3 horas. La suspensión resultante se enfría hasta temperatura ambiente, se filtra bajo diatomeas y se lleva al rotavapor para eliminar la DMF.

El sólido resultante de color negro/verde oscuro se lava con una mezcla 1:4 de acetona:éter y se filtra a vacío. El producto resultante se agita durante 4 horas en la oscuridad en 50 ml de HCl 2M, se filtra y se seca.

Rto: 0.16 g (19.63%)

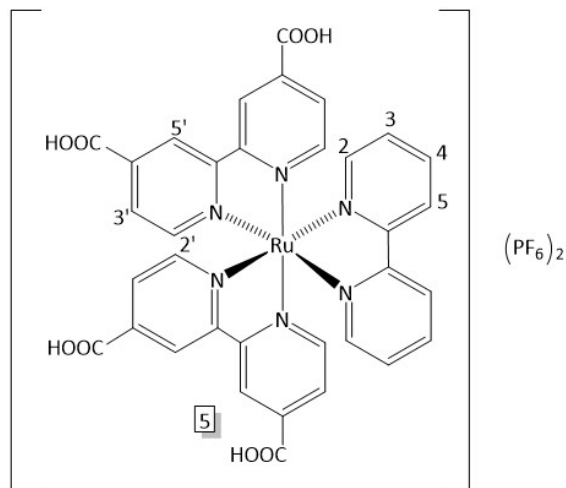


Síntesis $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (5)

La síntesis se ha llevado a cabo mediante el procedimiento descrito en la bibliografía.¹⁵

Una suspensión de 0.15 g (0.23 mmol) de $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{dcbpy})_2]$ y 0.04 g (0.26 mmol) de bpy en 20 mL en una mezcla desoxigenada de agua destilada:etanol (1:1) se trata a reflujo, bajo atmósfera inerte, durante 8 horas.

Alcanzada la temperatura ambiente, se agita y se añade 10mL de una disolución acuosa saturada de hexafluorofosfato de amonio. La mezcla resultante se lleva al rotavapor para eliminar el exceso de etanol, se filtra y se lava con agua destilada y éter.



El sólido resultante se hidroliza a reflujo con 20 mL de HCl 4M durante 24 horas bajo atmósfera inerte. La suspensión se enfría y se trata con 10mL de la disolución acuosa saturada de hexafluorofosfato de amonio. El sólido de color verde oscuro así obtenido se filtra y se lava con agua.

Rto: 0.068 g (29.03 %)

^1H RMN (400 MHz, D_2O con NaOD, δ): 9.26 (d, $^2J_{\text{H-H}}=6.54\text{Hz}$, 4H, $\text{H}^{5'}$); 8.72 (s, 4H, $\text{H}^{2'}$); 8.52 (s, 4H, $\text{H}^{3'}$); 8.35 (s, 2H, H^2); 7.96 (d, $^2J_{\text{H-H}}=6.01\text{Hz}$, 2H, H^5); 7.54 (d, $^2J_{\text{H-H}}=5.82\text{Hz}$, 2H, H^4); 7.16 (m, 2H, H^3)

6- BIBLIOGRAFIA:

1. Garino, C.; Terenzi, A.; Barone, G.; Salassa, L., *J. Chem. Educ.* **2015**, *93* (2), 292-298.
2. Pernicone, N. C.; Geri, J. B.; York, J. T., *J. Chem. Educ.* **2011**, *88* (9), 1323-1327.
3. Elliott, C. M.; Hershenhart, E. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (26), 7519-7526.
4. Kalyanasundaram, K.; Nazeeruddin, M. K., *Chem. Phys. Leton.* **1992**, *193* (4), 292-297.
5. Ji, Z.; Huang*, S. D.; Guadalupe*, A. R., *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *305* (2), 127-134.
6. Suárez, D., *Boletín del Grupo Español del Carbón* **2012**, (25), 23-28.
7. J. B. Rusca, V. B. G., M. M. Ferrer, M. S. Roure *Química cuántica*. Editorial Sintesis: **2000**.
8. Marques, M. A. L.; Gross, E. K. U., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 427-455.
9. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865.
10. Adamo, C.; Barone, V., *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (13), 6158-6170.
11. Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H., *J. Chem. Phys.* **1987**, *86* (2), 866-872.
12. Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S.; Humphry-Baker, R.; Jirousek, M.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Shklover, V.; Fischer, C. H.; Grätzel, M., *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (26), 6298-6305.
13. Braddock, J. N.; Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95* (10), 3158-3162.
14. Sprintschnik, G.; Sprintschnik, H. W.; Kirsch, P. P.; Whitten, D. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (15), 4947-4954.
15. Kent, C. A.; Mehl, B. P.; Ma, L.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J.; Lin, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (37), 12767-12769.
16. Caraballo, R. M.; Rosi, P.; Hodak, J. H.; Baraldo, L. M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017* (30), 3612-3621.
17. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16 Rev. B.01*, **2016**.

18. Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R., *J. Cheminf* **2012**, 4 (1), 17.
19. (a) Browne, W. R.; O'Boyle, N. M.; McGarvey, J. J.; Vos, J. G., *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34 (8), 641-663; (b) HeadGordon, M.; Grana, A. M.; Maurice, D.; White, C. A., *J. Phys. Chem.* **1995**, 99 (39), 14261-14270.
20. Pettersen, E. F.; Goddard, T. D.; Huang, C. C.; Couch, G. S.; Greenblatt, D. M.; Meng, E. C.; Ferrin, T. E., *J. Comp. Chem* **2004**, 25 (13), 1605-1612.